

## RÉACTEUR À CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE POUR LE REFORMAGE EN PHASE GAZEUSE

### 5 DOMAINE DE L'INVENTION

Le champ d'application de cette invention réside dans l'utilisation de l'électricité pour réaliser le reformage notamment de gaz naturels, de gaz organiques, d'hydrocarbures légers ou de biogaz, en vue de leur conversion  
10 particulièrement en gaz de synthèse, c'est-à-dire en mélanges à base notamment de monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et d'hydrogène pouvant être utilisés, entre autres, pour la production de produits chimiques de base tels que le méthanol et le diméthyléther. La présente invention s'inscrit par ailleurs  
15 comme une option favorable à la stabilisation des émissions de gaz à effet de serre (GES), en ce sens que le réacteur électrique de reformage dont fait l'objet ladite invention peut être alimenté notamment par du gaz carbonique (consommation de gaz carbonique).

### ART ANTÉRIEUR

20 Il est connu depuis 1834 que l'on peut produire un mélange gazeux combustible, appelé gaz de synthèse, composé des molécules simples de monoxyde carbone et d'hydrogène par réaction à haute température du charbon avec de la vapeur d'eau. Ce gaz est utilisé depuis longtemps pour le chauffage (« city gas ») ainsi  
25 que pour la synthèse de produits de base dont l'ammoniac et le méthanol, de même que pour la production d'hydrocarbures (réactions de Fischer-Tropsch). Le gaz de synthèse est toujours utilisé comme intermédiaire chimique, mais il est principalement produit à partir du gaz naturel qui, au fil des ans, se substitua  
30 avantageusement au charbon (Fauvarque, J., « Le gaz de synthèse : De la synthèse chimique à la production d'électricité », Info Chimie Magazine, n° 427 - avril (2001), pp. 84-88).

En principe, tous les produits hydrocarbonés dérivant des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel, etc.) ou de la biomasse peuvent être transformés en gaz de synthèse. En général, on utilise le reformage à la vapeur d'eau pour les hydrocarbures légers (points d'ébullition inférieurs à 200 °C) tel que l'on en retrouve dans le gaz naturel. Dans le cas des solides carbonés (charbon, biomasse forestière, lignine, etc.) et des hydrocarbures lourds (goudrons, huiles lourdes), on utilise respectivement la technique de gazéification et d'oxydation partielle à l'oxygène ou à l'air (Courty, P., Chaumette, P., « Syngas : A promising Feedstock in the Near Future », Energy Progress, vol. 7, n° 1 (1987) pp. 23-30).

Le gaz naturel est la matière première la plus utilisée pour la production de gaz de synthèse. Le méthane ( $\text{CH}_4$ ), principal constituant du gaz naturel, est une molécule très stable et son utilisation pour la chimie, en dehors de quelques réactions particulières (comme la chloration), passe par sa conversion en gaz de synthèse, laquelle est généralement réalisée par reformage à la vapeur d'eau.

On peut s'attendre dans les années à venir à une croissance de consommation de gaz de synthèse à cause d'une demande accrue de l'industrie chimique d'une part et en raison des perspectives de croissance du marché des carburants synthétiques. Les gaz de synthèse utilisés comme intermédiaires chimiques sont habituellement générés sur le lieu de production d'un produit final donné. La croissance de consommation du gaz de synthèse passe par une utilisation croissante des procédés ou des systèmes de génération de gaz de synthèse.

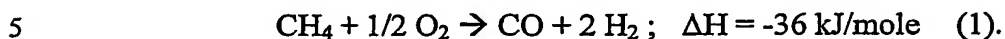
Une des applications les plus connues du gaz de synthèse réside dans la production du méthanol. Il s'agit d'un produit chimique de base produit à très grand volume. Le méthanol sert principalement à la production de formaldéhyde, lui-même un intermédiaire chimique, et d'acide acétique. Le méthanol peut être considéré comme un combustible acceptable avec un pouvoir calorifique supérieur (PCS) de 22,7 MJ/kg. En fait, étant liquide à la température ambiante, il présente un grand potentiel d'utilisation en tant que

carburant synthétique puisqu'on peut facilement le transporter et le stocker (Borgwardt, R.H., « Methanol Production from Biomass and Natural Gas as Transportation Fuel », Ind. Eng. Chem. Res, vol. 37 (1998) pp. 3720-3767). Le méthanol peut être utilisé en mélange dans l'essence ou même utilisé  
5 directement comme carburant automobile. Il peut aussi servir de combustible de chauffage. Enfin, le méthanol présente un grand potentiel d'utilisation dans les systèmes énergétiques à piles à combustible, et plus particulièrement dans les piles à combustible à électrolyte polymère (Allard, M., « Issues Associated with Widespread Utilization of Methanol », Soc. Automot. Eng. [Spec. Publ.] SP-  
10 1505 (2000) pp. 33-36).

Aujourd'hui, le méthanol est surtout fabriqué à partir du gaz naturel. Les sources de gaz naturel sont abondantes. À juste titre, on peut considérer le méthanol comme étant un vecteur de transformation du gaz permettant  
15 éventuellement d'amener les vastes réserves de gaz naturel à différents marchés d'utilisation de l'énergie. Dans ce contexte, l'utilisation répandue du méthanol en tant que carburant pourrait permettre l'introduction de manière indirecte du gaz naturel dans le marché du transport.

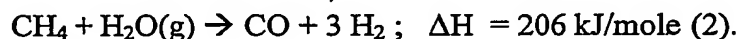
20 La production de gaz de synthèse représente près de 60 % des coûts de production du méthanol. Ceci démontre la prépondérance du processus de production du gaz de synthèse dans la fabrication du produit final. Le procédé traditionnel basé sur le reformage à la vapeur d'eau est connu pour avoir une efficacité énergétique de l'ordre de 64 % selon le PCS du méthane (Allard, M.,  
25 « Issues Associated with Widespread Utilization of Methanol », Soc. Automot. Eng. [Spec. Publ.] SP-1505 (2000) pp. 33-36) avec production conjointe de dioxyde de carbone comme sous-produit. Dans les faits, une partie de la matière première, soit le gaz naturel, est transformé dans le procédé. C'est pour cette raison qu'une partie du carbone initialement présent dans le gaz naturel se  
30 retrouve sous la forme de CO<sub>2</sub> rejeté dans l'atmosphère.

En théorie, on peut produire des mélanges gazeux à base de monoxyde de carbone et d'hydrogène, par un processus d'oxydation partielle du méthane tel qu'illustré par la réaction bien connue suivante :

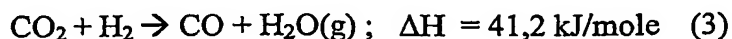


Suivant cette réaction, on obtient un produit gazeux avec un rapport molaire  $\text{H}_2 / \text{CO}$  de 2. Cette réaction peut être mise à contribution pour la synthèse du méthanol. La réaction (1) est exothermique : elle libère globalement 36 kJ  
10 d'énergie par mole de méthane converti au lieu d'en requérir. Cette quantité d'énergie est faible par rapport au pouvoir calorifique du méthane (pouvoir calorifique inférieur (PCI) de près de 800 kJ par mole de méthane).

Toutefois, l'approche qui réside dans le reformage à la vapeur d'eau a été  
15 préférée. À la base, ce reformage se produit selon la réaction:



Cette réaction de reformage est fortement endothermique. La quantité d'énergie  
20 impliquée dans la réaction (2) correspond à près de 25 % du pouvoir calorifique inférieur du méthane. Le reformage à lui tout seul produit un gaz avec un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 3. C'est la raison pour laquelle, dans une usine de production de méthanol misant sur le reformage, on doit voir à balancer le mélange en augmentant la proportion de CO par rapport à  $\text{H}_2$ . Pour ce faire, on  
25 a souvent recours à la réaction suivante, appelée réaction du gaz à l'eau (« Water Gas Shift »), en ajoutant du  $\text{CO}_2$  dans le mélange:



30 En vertu de la réaction (3), le  $\text{CO}_2$  est transformé en CO et il y a consommation d'hydrogène.



En dépit des inconvénients déjà mentionnés, le reformage à la vapeur d'eau demeure la réaction privilégiée pour la transformation en gaz de synthèse des hydrocarbures légers en général. Ceci pour deux raisons : (i) on élimine le recours à l'oxygène et (ii) on évite la formation de carbone (suie). La formation de carbone libre est connue pour causer de nombreux problèmes de fonctionnement dans les réacteurs, notamment en ce qui concerne l'utilisation de réacteurs catalytiques. Le Tableau 1 présente un résumé des avantages et des inconvénients reliés à chacune des deux approches.

10

**Tableau 1**  
Comparaison entre les techniques traditionnelles de reformage et l'oxydation partielle

Approche proposée	Avantages	Inconvénients
Reformage à la vapeur d'eau	<ul style="list-style-type: none"><li>• Procédé sécuritaire</li><li>• Conversion poussée en mélange CO/H<sub>2</sub></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Surplus d'hydrogène - recours à la réaction du gaz à l'eau pour balancer le rapport H<sub>2</sub>/CO</li><li>• Réaction fortement endothermique</li></ul>
Oxydation partielle	<ul style="list-style-type: none"><li>• Réaction exothermique</li><li>• Rapport H<sub>2</sub>/CO mieux balancé</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formation de suie</li><li>• Utilisation d'oxygène pur requis</li></ul>

15 On peut envisager le recours aux deux types de reformage suivant une approche intégrée pour la production d'un mélange mieux balancé. Ainsi, on peut mettre à profit l'énergie libérée par l'oxydation partielle pour combler les besoins énergétiques d'un processus de reformage endothermique.

20 Pour aider au balancement de la composition du gaz de synthèse destiné à la production de méthanol, on a utilisé des réactifs gazeux. Ainsi, pour aider à

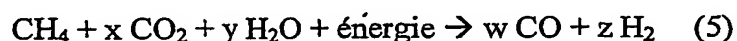
diminuer le rapport  $H_2 / CO$ , on peut avoir recours à l'injection de gaz carbonique dans le milieu réactionnel de manière à réaliser la réaction suivante :



5

Cette réaction est également endothermique, mais elle peut être mise à contribution pour balancer le rapport  $H_2 / CO$  requis pour la production du méthanol. Pour réaliser ceci, on peut ajuster la proportion de  $CO_2$  et de vapeur d'eau dans l'alimentation d'un processus de reformage suivant le schéma réactionnel suivant :

10



15

Une telle réaction présente des perspectives d'utilisation fort intéressantes sur le plan environnemental puisqu'elle laisse envisager la mise en place d'un procédé misant sur une utilisation du gaz carbonique comme matière première, lequel est connu comme étant un des principaux gaz à effet de serre.

20

Le reformage en présence de vapeur d'eau et/ou de gaz carbonique est un procédé de transformation chimique qui requiert un apport d'énergie. Sur le plan thermodynamique, il faut une température supérieure à  $700^\circ C$  pour que les réactions (2) et (4) puissent se produire. L'énergie requise peut être fournie par la combustion du gaz naturel lui-même. Dans ce cas, on brûle une partie du gaz naturel dans un compartiment séparé du réacteur et on a recours à un chauffage par contact avec une paroi.

25

Ainsi, le reformage du gaz naturel est généralement réalisé dans des réacteurs chimiques à tubes contenant un catalyseur. Ces catalyseurs se retrouvent généralement sous forme d'une poudre ou de granules faits de nickel sur support à base d'alumine. Les tubes contenant le catalyseur sont constitués d'un alliage métallique résistant (p. ex. : alliage nickel-chrome) à la corrosion et à la chaleur et sont assemblés suivant un design de type coquille et tube. Le reformage se

30

produit à l'intérieur des tubes garnis de catalyseurs, alors que le chauffage a lieu par l'extérieur des tubes, mais à l'intérieur de la coquille. Typiquement, les conditions de fonctionnement sont pour une température variant de 750 – 850 °C sous une pression de 30 à 40 atmosphères.

5

Comme alternative au chauffage indirect par combustion, on peut envisager le recours à un chauffage misant sur l'énergie électrique. Le recours à l'énergie électrique comme source de chaleur au lieu du chauffage par combustion de gaz naturel permet des avantages considérables, notamment en ce qui concerne la facilité de contrôle et la possibilité de concevoir des réacteurs compacts et modulaires. L'électricité est une forme d'énergie facile à contrôler car on peut avoir un contrôle rapide et direct sur le flux d'électrons à utiliser dans un procédé donné. De plus, il est connu qu'avec l'électricité, on peut fournir beaucoup d'énergie thermique à l'intérieur de volumes réduits. L'usage de l'électricité offre des opportunités d'utilisation de réacteurs compacts, modulaires, très performants et à haute efficacité énergétique.

Un autre point important réside dans l'aspect environnemental. Lorsque l'électricité provient d'une ressource non fossile, on peut considérer la mise en place de procédés de réformage sans émission nette de gaz carbonique. On peut même envisager la mise en place d'un procédé qui soit un consommateur net de CO<sub>2</sub>. Le gaz carbonique est un gaz de combustion que l'on peut récupérer des gaz de cheminée de procédés d'incinération ou de procédés industriels.

Il y a plusieurs façons d'utiliser directement l'électricité en tant que source d'énergie pour la réalisation de réactions thermochimiques comme le reformage. Il est question ici de procédés spécialement adaptés au traitement de mélanges gazeux à base de méthane et d'autres hydrocarbures en présence de gaz carbonique et/ou de vapeur d'eau. Pour aider à un processus de reformage, l'électricité peut être utilisée pour :

- fournir un travail électrochimique par le recours à une force électromotrice (champs électriques) ;

- ioniser des gaz, ce qui permet la génération d'espèces chimiques telles que des radicaux libres et des ions qui sont connus pour avoir un effet catalytique sur des réactions chimiques ;
- fournir de la chaleur par effet Joule ; et
- 5 - induire des courants électriques dans un matériau.

Parmi les principaux types de réacteurs à utilisation directe de l'électricité, on retrouve les réacteurs électrochimiques (électrolyse à haute température), à plasma thermique, à plasma froid et à chauffage ohmique.

10

### Réacteur électrochimique

Le reformage du gaz naturel peut être réalisé à l'aide d'un processus électrochimique misant sur l'utilisation d'un électrolyte à conduction d'anions oxygène (O<sup>-</sup>). La conduction ionique de ces électrolytes s'effectue par un mécanisme de sauts de lacunes d'oxygène qui sont positivement chargées. On peut donc mettre à contribution ce type de matériau pour réaliser le pompage électrochimique d'atomes d'oxygène en vue de réaliser l'oxydation partielle d'un hydrocarbure. Avec cette approche, de l'air peut être injecté directement dans le compartiment cathodique des cellules électrolytiques. Sous l'action d'un champ électrique et d'un gradient de potentiel chimique, on peut faire en sorte qu'il y ait un flux d'oxygène traversant l'électrolyte solide (sous forme d'anions) pour se retrouver finalement dans le compartiment anodique en vue de le faire réagir avec le méthane (ou le gaz naturel).

20

25 Le matériau conducteur d'ions oxygène le plus connu est l'oxyde de zirconie stabilisé à l'yttrium. Ce produit est déjà commercialisé pour la fabrication de sondes à oxygène. De plus, il est déjà utilisé pour la construction de prototypes de piles à combustible de type SOFC (« Solid Oxide Fuel Cell »). En général, des températures élevées de l'ordre de 600 à 1 000 °C sont requises pour que le matériau soit suffisamment conducteur ( $\Omega > 0,05 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

30

L'utilisation d'un réacteur électrochimique à électrolyte céramique, est mentionnée dans les travaux de Stoukides (Stoukides, M., Chiang, P.H., Alqahtany, H., « Nonoxidative Methane Coupling and Synthesis Gas Production in Solid Electrolyte Cells », Symposium on Natural Gas Upgrading II, San Francisco, April 5-10 (1992), ACS, The Division of Petroleum Chemistry Preprints, vol. 37, n° 1, pp. 261-268) qui a expérimenté l'oxydation partielle du méthane avec l'ajout de vapeur d'eau (permettant la prévention de la formation de carbone) en utilisant, entre autres, des électrodes de fer. Ces travaux sur le gaz de synthèse ont démontré que dans certaines conditions, le pompage électrochimique de l'oxygène permet la conversion du gaz naturel en un mélange de monoxyde carbone et d'hydrogène.

La publication internationale PCT n° WO 00/17418 (Pham, A.Q., Wallman, P.H., Glass, R.S., « Natural Gas-Assisted Steam Electrolyzer », Publication PCT n° WO 00/17418 (2000)) propose une approche différente misant sur l'utilisation d'un électrolyte à transport d'anions oxygène. Cette approche combine l'électrolyse à haute température de la vapeur d'eau et l'oxydation partielle d'un hydrocarbure. Le procédé permet de diminuer d'au moins 65 % la consommation d'électricité par rapport aux électrolyseurs traditionnels. La réaction globale est équivalente à celle du reformage à la vapeur d'eau. Suivant ce processus, il y a production d'hydrogène du côté de la cathode et il y a production de mélanges CO / H<sub>2</sub> du côté de l'anode.

Le concept d'oxydation partielle au moyen d'un flux contrôlé d'oxygène traversant la paroi d'un électrolyte céramique à conduction d'oxygène anionique est déjà connu, mais il reste beaucoup à faire pour optimiser les performances de ces membranes céramiques. Il faut en particulier porter une attention à leur tenue mécanique dans des conditions sévères de température ainsi qu'à leur résistance chimique. Un savoir-faire a été développé depuis quelques années sur les piles à combustible à électrolytes solides (SOFC) et de nombreuses équipes travaillent sur le sujet. À l'heure actuelle, de telles membranes ne sont pas

encore disponibles pour des applications nécessitant de grandes surfaces comme cela serait requis pour la production de gaz de synthèse.

### **Le réacteur à plasma d'arc**

5 On entend par plasma d'arc, un arc électrique à courant continu ou alternatif établi entre deux électrodes au travers duquel on fait circuler un gaz (appelé gaz plasmagène). Celui-ci s'accélère et produit un jet de gaz contenant de la matière ionisée. Le plasma d'arc traditionnel fait partie des plasmas thermiques et peut être utilisé pour fins de chauffage surtout dans des applications nécessitant de  
10 hautes densités de puissance. Le jet en question est caractérisé par un niveau de température très élevé (supérieur à 3 000 K). Il en résulte que nous disposons d'une source de chaleur radiante pouvant être mise à contribution pour le chauffage rapide de différents produits incluant des mélanges gazeux. Le plasma d'arc peut être utilisé pour le chauffage direct et la dissociation de  
15 réactifs de départ tels que le méthane et de la vapeur d'eau. À noter que la présence de matière ionisée et l'émission de radiation ultraviolette que l'on retrouve dans un plasma, peut contribuer à catalyser plusieurs réactions chimiques. L'usage d'un plasma d'arc dans des réacteurs compacts destinés à la production décentralisée (systèmes énergétiques chez un utilisateur) est  
20 proposée par Bromberg (Bromberg, L., Cohn, D.R., Rabinovich, A., « Plasma Reformer-fuel Cell System for Decentralized Power Applications », Int. J. Hydrogene Energy, vol. 22, n° 1 (1997) pp. 83-94).

Dans la lignée des procédés industriels, mentionnons le procédé Hüls qui a déjà  
25 été utilisé à grande échelle depuis 1940 pour la production d'acétylène à partir d'hydrocarbures légers avec des réacteurs d'une puissance de 8 à 10 MW. En se basant sur cette longue expérience, le procédé Hüls a été adapté pour réaliser le reformage du gaz naturel en présence de CO<sub>2</sub> ou de vapeur d'eau. On trouvera dans la publication de Kaske, G., *et al.* (Kaske, G., Kerker, L., Müller, R.,  
30 « Hydrogen Production by the Hüls Plasma-Reforming Process », Hydrogen Energy Progr. VI, vol. 1 (1986) pp. 185-190), une description de l'utilisation de la technologie Hüls pour la production de gaz de synthèse. Le réacteur réside

dans l'utilisation de deux électrodes tubulaires refroidies à l'eau, le tube d'anode étant relié à la masse. Les réactifs gazeux sont injectés tangentiellement et ce mouvement du gaz fait en sorte que l'arc électrique est forcé de glisser dans le sens du flux gazeux. De cette façon, on a une influence contrôlée sur le mouvement et la position des points de frappe de l'arc dans les électrodes, ce qui stabilise l'arc. Si le débit de gaz change, la longueur de l'arc et le voltage sont modifiés ce qui influence la puissance générée lorsque le courant est maintenu constant.

- 10 Les avantages d'un procédé de reformage par plasma réside dans ce qui suit :
- on s'exempte de l'utilisation de catalyseurs ;
  - le procédé de reformage peut se faire avec un faible rapport  $H_2O$  / carbone, ce qui évite le chauffage inutile de vapeur d'eau pour réaliser le reformage ;
  - 15 - l'enlèvement du soufre n'est pas nécessaire (le soufre est connu pour empoisonner les catalyseurs de reformage conventionnels à base de nickel) ; et
  - le procédé est modulaire et offre la possibilité de petites unités flexibles.

20 Cependant, le principal inconvénient d'une telle approche réside dans le coût d'investissement et le recours à la transformation du courant électrique.

#### **Le réacteur à arc glissant**

Un procédé à arc électrique comme générateur d'espèces actives pour catalyser le reformage en particulier est proposé par Czernichowski (Czernichowski, P., Czernichowski, A., « Conversion of Hydrocarbons Assisted by Gliding Electric Arcs in the Presence of Water Vapor and/or Carbon Dioxide », Brevet des États-Unis n° 5.993.761 (1999) ; Lesueur, H., Czernichowski, A., Chapelle, J., « Electrically Assisted Partial Oxidation of Methane », Int. J. Hydrogen Energy, vol. 19, n° 2 (1994) pp. 139-144 ; Fridman, A., Neşter, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A., Mutaf-Yardimci, O., « Gliding Arc Gas Discharge », Progress in Energy and Combustion Science, vol. 25, n° 2 (1999) pp. 211-231). Suivant

cette approche, des décharges électriques produisent des espèces chimiques actives (électrons, ions, atomes, radicaux libres, molécules excitées) de même que des photons qui peuvent fortement catalyser la conversion directe. Czernichowski propose l'utilisation de « gliding arc » formé d'arcs électriques  
5 glissant le long de deux électrodes divergentes l'une par rapport à l'autre, entre lesquelles circule un gaz à grande vitesse ( $> 10$  m/s). L'arc glissant part à proximité de l'endroit entre les deux électrodes où la distance est la plus faible, et s'étend en glissant progressivement le long des électrodes dans la direction de l'écoulement jusqu'à ce qu'il s'éteigne ; au même moment, une nouvelle  
10 décharge se forme à l'endroit initial. Le cheminement de la décharge est déterminé par la géométrie des électrodes, les conditions de débit, et les caractéristiques de l'électricité alimentée. Ce déplacement de points de décharge sur des électrodes non refroidies prévient l'établissement d'un arc permanent et la corrosion résultante.

15  
Fridman *et al.* (Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A., Mutaft-Yardimci, O., « Gliding Arc Gas Discharge », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, n° 2 (1999) pp. 211-231), présentent une discussion théorique sur l'utilisation d'un « gliding arc ». On y mentionne les  
20 principes de fonctionnement et les applications proposées pour la technologie. Czernichowski présente une revue de l'état de l'art concernant l'utilisation des plasmas et des arcs électriques pour réaliser du reformage (Czernichowski, P., Czernichowski, A., « Device with Plasma from Mobile Electric Discharges and its Application to Convert Carbon Matter », Publication PCT n° WO 00/13786  
25 (2000)). La publication internationale PCT n° WO 00/13786 précitée traite d'une nouvelle génération de réacteur à arcs glissants appelé GlidArc-II. Dans le nouveau concept, l'une des électrodes est mobile et est actionnée par un mouvement mécanique.

30 Une des particularités intéressantes de la technologie du « gliding arc » est le fait que les électrodes peuvent être fabriquées en acier ordinaire. Un autre avantage relié à la technologie est la possibilité d'alimenter un tel réacteur avec



une grande gamme de compositions de gaz. La technologie du « gliding arc » peut être utilisée pour réaliser du reformage en présence de CO<sub>2</sub> et/ou de vapeur d'eau. Elle peut également être utilisée pour réaliser l'oxydation partielle à l'oxygène (ou l'air enrichi en oxygène). Étant donné que l'oxydation partielle ne requiert pas d'énergie thermique en tant que tel, l'électricité est alors essentiellement utilisée pour aider à accélérer le processus thermochimique par voie de catalyse par la génération d'espèces actives.

La technologie du « gliding arc » se présente comme une technique simple et qui a été expérimentée avec succès en laboratoire. Cependant, cette technologie implique le recours à une électronique de puissance pour la transformation du courant en vue d'obtenir les conditions requises pour le déploiement d'arcs électriques, tout en s'assurant qu'il n'y ait pas de perturbations sur le réseau d'alimentation.

15

#### **Le réacteur à plasma froid**

Les plasmas thermiques peuvent concentrer de grandes quantités de puissance dans des volumes restreints mais une grande quantité d'énergie est nécessaire pour pouvoir chauffer les gaz à des températures très élevées. Une approche alternative à l'utilisation des plasmas thermiques est l'utilisation de plasmas froids, c'est-à-dire un plasma généré dans des conditions hors d'équilibre thermique, lequel produit des espèces ionisées sans échauffement significatif. Parmi les technologies, mentionnons quelques-unes des approches expérimentées en laboratoire : décharges couronne, pulsations électriques et plasmas à micro-ondes. L'utilisation des plasmas froids générés par décharges couronne dans le reformage de mélanges composés de gaz combustibles (hydrocarbures ou alcools) en présence d'oxygène et/ou de vapeur d'eau est décrite dans la demande de brevet de la République Française n° 2.757.499 (Etievant, C., Roshd, M., « Générateur d'hydrogène », Demande de brevet de la République Française n° 2.757.499 (1996)).

### Le réacteur à chauffage ohmique

Le réacteur à chauffage ohmique mise sur l'utilisation de l'électricité essentiellement comme source de chaleur générée par conduction directe ou par induction. Comme le passage d'un courant au travers d'une résistance génère de la chaleur, une telle résistance peut prendre la forme d'un lit de particules chauffé au travers duquel circule le gaz à traiter.

Une application connue du chauffage ohmique par conduction directe est l'utilisation d'un lit fluidisé de granules de coke chauffées par effet Joule pour la synthèse d'acide cyanhydrique (HCN) à partir du méthane ( $\text{CH}_4$ ) ou du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) mélangé à de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (Shine, N.B., « Fluohmic Process for Hydrogen Cyanide », Chem. Eng. Progress, vol. 67, n° 2 (1971) pp. 52-57).

Le concept de garnissage chauffé par induction est évoqué dans le brevet des États-Unis n° 5.362.468 pour une application de pyrolyse (Coulon, M., Boucher, J., « Process for Pyrolysis of Fluid Effluents and Corresponding Apparatus » et Brevet des États-Unis n° 5.362.468 (1994)). Ce procédé vise le traitement de composés organiques halogénés liquides. On le présente ici en tant que concept misant sur le chauffage ohmique d'un garnissage, concept pouvant s'appliquer au traitement de gaz. Dans ce procédé, les effluents à traiter sont chauffés par contact avec un empilement d'éléments solides offrant une surface volumique de contact d'au moins  $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Ces éléments sont utilisés typiquement sous la forme de billes de 10 à 150 mm de diamètre et sont chauffés par induction électromagnétique ou par conduction électrique. Les éléments en question peuvent être constitués d'un matériau conducteur électriquement recouvert d'un matériau réfractaire. Parmi les matériaux conducteurs, on peut retrouver le graphite et des carbures céramiques conducteurs. Pour les matériaux réfractaires, on mentionne le graphite, des métaux réfractaires, des oxydes céramiques, des carbures, des borures de métaux, etc.

À la base, le chauffage ohmique par conduction directe se présente comme la façon la plus simple d'utiliser l'énergie électrique dans le cas où on a recours au

courant alternatif à la fréquence normalisée du réseau d'alimentation électrique (60 Hz en Amérique du Nord, 50 Hz en Europe).

#### **Le réacteur de petite taille et réacteur compact**

5. Tel que le révèle l'étude de l'art antérieur, il existe plusieurs types de systèmes de reformage, qu'il s'agisse de reformage catalytique ou non catalytique à la vapeur d'eau (« Steam Reforming », SR), par oxydation partielle (POX), par réaction auto-thermique (ATR) ou par une combinaison de ces techniques. Les procédés traditionnels de production d'hydrogène par reformage ou oxydation  
10 partielle sont des procédés à grande échelle implantés depuis longtemps dans l'industrie pétrochimique. Avec l'engouement récent des piles à combustible pour usage résidentiel et automobile, on assiste à un investissement important de l'effort sur le développement, l'essai et la commercialisation de nouveaux reformeurs de plus en plus compacts. La lutte pour s'accaparer une part du  
15 marché est très intense. Les éléments brevetés par les firmes actuelles concernant les reformeurs dits compacts visant le marché résidentiel ou de transport sont subtils. Ils abordent surtout les méthodes de traitement (séquence des écoulements, agencement des pièces, modes d'injection) ou les matériaux comme les catalyseurs de pointe susceptibles d'accroître les performances des  
20 petites unités de reformage. Les références citées ci-après donnent un aperçu des principaux éléments revendiqués en matière de compacité des réacteurs classiques de reformage.

Le reformeur UOB™ est un générateur d'hydrogène de petite à moyenne  
25 capacité d'hydrogène (10 à 800 m<sup>3</sup>/h) couplé à un purificateur d'hydrogène, et destiné à être installé sur un site fixe. Cette technologie peut être utilisée en amont de toutes applications de faible capacité utilisant l'hydrogène pur comme réactif ou combustible (métallurgie, industrie du verre, hydrogénation, électronique, chimie, etc.). Le brevet de base de la technologie UOB™  
30 (« Under Oxidized Burner ») réfère à un dispositif visant à convertir un combustible en hydrogène dans un brûleur non catalytique, lequel sera éventuellement mélangé à une autre partie de combustible afin de réduire les

émission d'oxydes d'azote des moteurs à gaz (Greiner, L., Moard, D.M.,  
« Emissions Reduction Systems for Internal Combustion Engines », Brevet des  
États-Unis n° 5.207.185 (1993)). Les brevets qui suivent concernent des  
améliorations de la technologie en question : Moard, D., Greiner, L.,  
5 « Apparatus and Method for Decreasing Nitrogen Oxide Emissions from  
Internal Combustion Power Sources », Brevet des États-Unis n° 5.299.536  
(1994) ; Greiner, L., Moard, D.M., Bhatt, B., « Underoxidized Burner Utilizing  
Improved Injectors », Brevet des États-Unis n° 5.546.701 (1996) ; Greiner, L.,  
Moard, D.M., Bhatt, B., « Shift Reactor for Use with an Underoxidized  
10 Burner », Brevet des États-Unis n° 5.728.183 (1998) ; Greiner, L., Woods, R.,  
« Reduced Carbon from Under Oxidized Burner », Brevet des États-Unis  
n° 6.089.859 (2000).

Pour sa part, le brevet délivré aux États-Unis sous le numéro US-B1-  
15 6.207.122 traite d'un procédé combinant l'oxydation partielle (POX) et le  
reformage à la vapeur d'eau (SR), permettant de former ce que l'on appelle un  
processus auto-thermique (ATR) (Clawson, L.G., Mitchell, W.L., Bentley, J.M.,  
Thijssen, J.H.J., « Method for Converting Hydrocarbon Fuel into Hydrogene  
Gas and Carbon dioxide », Brevet des États-Unis n° 6.207.122 B1 (2001)).  
20 Chacun de ces processus est réalisé dans des tubes concentriques respectifs. Les  
deux effluents sont dirigés et mélangés dans une zone de reformage catalytique  
pour produire de l'hydrogène.

D'autres brevets présentent des systèmes de reformage à la vapeur sur  
25 catalyseur, à titre d'exemple les documents suivants : Primdahl, I.I., « High  
Temperature Steam Reforming », Brevet des États-Unis n° 5.554.351 (1996) ;  
Rostrop-Nielsen, J., Christensen, P.S., Hansen, V.L., « Synthesis Gas  
Production by Steam Reforming Using Catalyzed Hardware », Brevet des États-  
Unis n° 5.932.141 (1999) ; Stahl, H.O., « Reforming Furnace with Internal  
30 Recirculation », Brevet des États-Unis n° 6.136.279 (2000).

Par ailleurs, les brevets suivants concernent des processus auto-thermiques avec catalyseurs : Christensen, T.S., « Process for Soot-Free Preparation of Hydrogen and Carbon Monoxide Containing Synthesis Gas », Brevet des États-Unis n° 5.492.649 (1996) ; Primdahl, I.I., « Process for the Preparation of Hydrogen and Carbon Monoxide Rich Gas », Brevet des États-Unis n° 5.958.297 (1999) ;  
5 Christensen, P.S., Christensen, T.S., Primdahl, I.I., « Process for the Autothermal Steam Reforming of a Hydrocarbon Feedstock », Brevet des États-Unis n° 6.143.202 (2000) ; Dybkjaer, I., « Process and Reactor System for Preparation of Synthesis Gas », Brevet des États-Unis n° 6.224.789 B1 (2001).

10

Enfin, les brevets ci-après mentionnés réfèrent à des appareils intégrant la séparation d'hydrogène :

- Edlund, D.J., Pledger, W.A., « Steam Reformer with Internal Hydrogen Purification », Brevet des États-Unis n° 5.997.594 (1999) : dispositif  
15 compact de reformage catalytique à la vapeur comportant un système de séparation et de purification interne de l'hydrogène, en plus d'un système intégré de chauffage par les gaz résiduels après séparation de l'hydrogène ;
- Edlund, D.J., « Hydrogen-Permeable Metal Membrane and Method for Producing the Same », Brevet des États-Unis n° 6.152.995 (2000) : méthode  
20 pour la préparation de membranes métalliques perméables à l'hydrogène ;
- Edlund, D.J., « Hydrogen Producing Fuel Processing System », Brevet des États-Unis n° 6.221.117 B1 (2001) : brevet d'amélioration du brevet des États-Unis n° 5.997.594 ;
- Verrill, C.L., Chaney, L.J., Kneidel, K.E., McIlroy, R.A., Privette, R.M.,  
25 « Compact Multi-Fuel Steam Reformer », Brevet des États-Unis n° 5.938.800 (1999) : modèle compact de reformeur catalytique à la vapeur d'eau avec séparation interne de l'hydrogène et récupération de l'énergie des gaz non totalement convertis.

**Problème technique à résoudre**

Dans les applications de reformage, les catalyseurs utilisés sont à base de métaux et sont généralement préparés par imprégnation de très petites quantité de métal à la surface d'un support poreux à très grande surface. Souvent les catalyseurs sont fixés sur un support d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de silice ( $\text{SiO}_2$ ), de zircon (ZrO<sub>2</sub>), d'oxydes d'alcalino-terreux (MgO, CaO), ou d'un mélange de ceux-ci. Parmi les catalyseurs les plus connus, mentionnons le platine et le nickel. Les meilleurs catalyseurs connus pour réaliser le reformage sont des matériaux coûteux. Il est souhaitable d'utiliser ces métaux sous une forme hautement dispersée sur un support inerte de manière à exposer aux réactifs une plus large fraction possible des atomes de ce catalyseur.

Ainsi, le recours à des réacteurs chauffés électriquement et misant sur l'utilisation de catalyseurs traditionnels, n'apparaît pas comme une solution économique. Or, l'électricité est une source noble d'énergie et son utilisation en tant que source d'énergie doit présenter des avantages économiques indéniables. À l'heure actuelle, nous ne connaissons pas de dispositifs de reformage d'hydrocarbures basés sur un principe de chauffage ohmique et n'impliquant pas l'usage de catalyseurs traditionnels.

20

Les pourcentages de gaz sont tous en volume.

La présente invention se veut une toute nouvelle approche pour la production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures légers comme on en retrouve dans le gaz naturel ou le biogaz. Le biogaz est un mélange de gaz combustible produit lors de la fermentation de diverses matières organiques. Il se compose généralement en volume de 35 à 70 % de méthane, de 35 à 60 % de gaz carbonique, de 0 à 3 % d'hydrogène, de 0 à 1 % d'oxygène, de 0 à 3 % d'azote, de 0 à 5 % de gaz divers (hydrogène sulfuré, ammoniac, etc.) et de vapeur d'eau.

30

L'invention vise notamment à :

- diminuer substantiellement les coûts de conversion des gaz à reformer en introduisant l'utilisation de matériaux simples, facilement disponibles sur le marché et très peu coûteux ;
- éliminer les problèmes reliés à l'utilisation de catalyseurs traditionnels ;
- 5   • rendre optionnelle la désulfuration préalable des réactifs ; et
- mettre en place des réacteurs modulaires, compacts, à haut rendement et très souples d'usage.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES**

10

Les Figures 1a à 1h illustrent les résultats des simulations 1 à 8 respectivement, lesquelles proviennent de calculs cinétiques reliés au reformage du méthane.

15

La Figure 1a donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 1 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  de 1 mole / 1 mole; une température de 1.000 K, une pression de 1 atmosphère et sans catalyseur.

20

La Figure 1b donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 2 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  de 1 mole / 1 mole; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

25

La Figure 1c donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 3 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 1 mole / 1 mole / 0,333 mole; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

30

La Figure 1d donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 4 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  de 1 mole / 2 moles; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

La Figure 1e donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 5 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  de 1 mole / 2 moles / 0,25 mole; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

5

La Figure 1f donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 6 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  de 1 mole / 2 moles / 0,333 mole; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

10

La Figure 1g donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 7 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  de 1 mole / 2 moles / 0,5 mole; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

15

La Figure 1h donne les résultats des calculs cinétiques reliés au reformage du méthane selon la simulation 8 pour un rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  de 1 mole / 3 moles; une température de 1.000 K et une pression de 1 atmosphère.

20

**La Figure 2** montre un réacteur de reformage selon un mode de réalisation de l'invention, dans lequel les électrodes sont sous forme de disques creux perforés.

**La Figure 3** montre une vue de face typique d'une électrode avec orifices et protubérances.

25

**La Figure 4** montre un réacteur avec électrodes sous forme de disques pleins.

**La Figure 5** illustre le cas de l'injection tangentielle et l'injection radiale des gaz dans un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention.

30

**La Figure 6** présente un arrangement d'électrodes connectées en parallèle.



La Figure 7 représente un arrangement d'électrodes connectées en mode triphasé (vue de dessus d'une coupe dans un cylindre).

La Figure 8 illustre l'arrangement général du réacteur de laboratoire, dans laquelle TC signifie thermocouple.

La Figure 9 montre une photographie des électrodes de sortie (à gauche) et d'entrée (à droite) du réacteur de laboratoire, dans laquelle la longueur de référence est le pouce.

10

La Figure 10 présente le schéma du banc d'essai utilisant le réacteur de laboratoire; dans cette figure P signifie mesure de pression, R signifie régulateur, T signifie mesure de température, TC signifie thermocouple, Ts signifie température à la sortie du réacteur, Te signifie température à l'entrée du réacteur, Tm signifie température au milieu de la chambre de réaction. F1 représente un compteur de gaz.

15

### RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome. Ce réacteur comporte comme éléments structurels:

25

- une enceinte isolée thermiquement;
- une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes et située à l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au moins un matériau de garnissage conducteur, le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit;
- au moins une alimentation en gaz à reformer;

30

- au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte ou non de l'alimentation en gaz à reformer;
  - au moins une sortie pour les gaz issus du reformage; et
  - une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes et
- 5           résultant dans la génération d'un flux électronique dans le garnissage conducteur entre les électrodes et dans le chauffage dudit garnissage.

### **DÉFINITION GÉNÉRALE DE L'INVENTION**

10       Le terme reformage tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à une réaction thermochimique de conversion d'un hydrocarbure ou d'une molécule organique en gaz de synthèse, lequel est un mélange gazeux notamment à base d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

15       Le terme gaz tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est avantageusement relatif à un composé ou à un mélange de composés qui se présentent à l'état gazeux à une pression de préférence avoisinante la pression atmosphérique et à une température inférieure à 200 °Celsius.

20       Le terme hydrocarbure tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à une ou plusieurs molécules contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène.

25       Le terme composé organique tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à une ou plusieurs molécules dont les éléments constitutifs de la structure moléculaire sont le carbone et l'hydrogène, ainsi qu'un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote.

30       L'indice de porosité tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à la proportion du volume en vrac d'un matériau qui n'est pas occupé par la partie solide dudit matériau en vrac. L'espace vacant entre les particules

solides, les cavités à la surface et à l'intérieur des particules ainsi que le volume des ouvertures et des trous présents à travers le matériau contribue à la porosité.

5      **Un premier objet** de la présente invention est constitué par un réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome.

10      Ce réacteur comporte :

- une enceinte, de préférence isolée thermiquement, et plus préférentiellement encore isolée thermiquement par l'intérieur ;
- une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes et située à l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au moins  
15      un matériau de garnissage conducteur, le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit ;
- au moins une alimentation en gaz à reformer ;
- au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte où non de  
20      l'alimentation en gaz à reformer ;
- au moins une sortie pour les gaz issus du reformage ; et
- une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes et résultant dans la génération d'un flux électronique dans le garnissage conducteur entre les électrodes et dans le chauffage dudit garnissage.

25

Une sous-famille particulièrement intéressante de réacteurs selon l'invention est constituée par ceux présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- une chambre de réaction qui est de forme parallélépipédique ou cylindrique;
- 30      - au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue le port d'entrée du gaz à reformer;

- au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue un conduit d'alimentation en gaz à reformer et en gaz oxydant;
- au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue la sortie des gaz résultant du reformage ;
- 5 - au moins deux des électrodes sont situées face à face.

Selon un autre mode avantageux de réalisation du réacteur de l'invention, ce dernier, comprend au moins deux électrodes métalliques constituées chacune d'une tubulure et d'un disque creux perforé, ledit disque est situé à l'extrémité  
10 du tube débouchant dans la chambre de réaction et il est en contact avec le garnissage de la chambre de réaction pour assurer l'alimentation en courant électrique du garnissage et son échauffement par effet Joule.

Le matériau de garnissage conducteur est choisi de préférence dans le groupe  
15 constitué par les éléments du groupe VIII de la classification périodique (numérotation CAS) et les alliages contenant au moins un desdits éléments, de préférence le garnissage est choisi dans le groupe constitué par les matériaux comportant au moins 80 % d'un ou de plusieurs desdits éléments du groupe VIII, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par le fer, le nickel, le  
20 cobalt, et les alliages contenant au moins 80 % d'un ou de plusieurs de ces éléments, plus avantageusement encore le garnissage est choisi dans le groupe constitué par les aciers au carbone.

Une sous-famille particulièrement intéressante de réacteurs est constituée par les  
25 réacteurs dans lesquels le matériau possède à l'état dense une résistivité électrique, mesurée à 20 °C qui est de préférence comprise entre  $50 \times 10^{-9}$  et  $2.000 \times 10^{-9}$  ohm-m, plus préférentiellement comprise entre  $60 \times 10^{-9}$  et  $500 \times 10^{-9}$  ohm-m, et plus avantageusement encore comprise entre  $90 \times 10^{-9}$  et  $200 \times 10^{-9}$  ohm-m.

30

À titre d'exemple, le remplissage est constitué d'éléments du matériau conducteur sous une forme choisie dans le groupe constitué par les pailles, les

fibres, les limailles, les frittés, les billes, les clous, les fils, les filaments, les laines, les tiges, les boulons, les écrous, les rondelles, les copeaux, les poudres, les grains, les granules, et les plaques perforées.

- 5 Le matériau de remplissage peut également être constitué, en tout ou en partie, par des plaques perforées et le pourcentage surfacique des ouvertures dans la plaque est compris entre 5 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 %.
- 10 De façon très économique, le matériau de garnissage est de la laine d'acier doux, par exemple une laine d'acier doux commercialisée sous la marque BullDog® et fabriquée par Thamesville Metal Products Ltds (Thamesville, Ontario, Canada).

Selon un autre mode avantageux permettant d'accroître l'efficacité du réacteur, 15 le matériau de garnissage est préalablement traité pour en accroître au moins une des caractéristiques suivantes :

- la surface spécifique ;
- la pureté ; et
- l'activité chimique.

20 Ce traitement préalable peut être un traitement à l'acide minérale et/ou thermique.

Selon deux autres variantes spécifiques :

- 25 - le garnissage conducteur est constitué de fibres ayant un diamètre caractéristique compris entre 25  $\mu\text{m}$  et 5 mm, plus préférentiellement encore entre 40  $\mu\text{m}$  et 2,5 mm, et plus préférentiellement encore 50  $\mu\text{m}$  et 1 mm, ainsi qu'une longueur supérieure à 10 fois son diamètre caractéristique, plus préférentiellement supérieure à 20 fois son diamètre caractéristique et plus avantageusement encore supérieure à 50 fois son
- 30 diamètre caractéristique; ou bien
- le garnissage conducteur définissant un milieu poreux présente une surface volumique de plus de 400  $\text{m}^2$  de surface exposée par  $\text{m}^3$  de la

chambre de réaction, de préférence de plus de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , plus préférentiellement encore de plus de  $2.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Une variante particulièrement intéressante est constituée par les réacteurs dans  
5 lesquels le garnissage est constitué de billes et/ou de fils à base d'au moins un élément du groupe VIII ou d'au moins un oxyde métallique, de préférence à base de fer ou d'acier.

Il est à noter que le conduit d'alimentation du gaz à reformer peut être  
10 positionné à différents endroits du réacteur, il peut par exemple être positionné perpendiculairement à la direction du flux électronique créé entre les électrodes.

Selon deux autres variantes de positionnement :

- lorsque la chambre de réaction est de forme cylindrique, au moins un des  
15 conduits d'alimentation en mélange gazeux, constitué du gaz à reformer et/ou du gaz oxydant, est positionné tangentiellement à la paroi cylindrique de la chambre de réaction; ou bien
- au moins une des sorties des gaz obtenus par reformage est positionnée  
20 dans la chambre de réaction à l'opposée de l'alimentation en gaz.

La source électrique alimentant les réacteurs de l'invention est constituée par un transformateur de courant dans le cas d'une alimentation électrique de type courant alternatif (AC) ou d'un redresseur de courant dans le cas d'une  
25 alimentation électrique de type courant continu (DC), laquelle source électrique est d'une puissance calculée selon les besoins énergétiques des réactions de reformage concernées, lesquelles obéissent aux lois de la thermodynamique, et ladite source électrique devant fournir une intensité de courant minimum calculée par l'équation suivante :

$$I_{\text{minimum}} = \lambda \cdot F$$

30 dans laquelle :  $I_{\text{minimum}}$  est le courant minimum à appliquer, exprimé en Ampères ;

$\lambda$  est un paramètre qui dépend de la géométrie du réacteur, du type de garnissage, des conditions de fonctionnement et du gaz à reformer; et

F est le débit molaire du gaz à reformer, exprimé en mole de gaz à reformer / seconde.

5

La paramètre  $\lambda$  est établi expérimentalement en faisant varier le courant à l'aide d'une source à intensité variable (AC ou DC) et aussi en faisant varier le débit de gaz à reformer.  $\lambda$  dépend des caractéristiques géométriques du réacteur considéré, de la géométrie et de la nature du garnissage, et enfin des conditions de fonctionnement du réacteur (compositions et débits des gaz alimentés, température et pression de réaction). Typiquement la valeur de  $\lambda$  est supérieure à 15 C/mole.

10

15

Il est à noter que le courant à alimenter dans le garnissage peut être produit par induction électromagnétique en ce sens que l'on peut réaliser une transformation de courant par l'usage d'inducteurs localisés autour de la chambre de réaction. Ainsi, le garnissage lui-même peut être confondu avec une électrode.

20

Le garnissage conducteur présente un indice de porosité de préférence compris entre 0,50 et 0,98, plus préférentiellement comprise entre 0,55 et 0,95, et plus préférentiellement encore entre 0,60 et 0,90.

25

Par ailleurs, le temps de séjour des réactifs (gaz à reformer) est de préférence supérieur à 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus préférentiellement encore supérieur à 3 secondes.

30

Selon une autre variante, le garnissage de la chambre de réaction est constitué d'une laine faite de fils d'acier mélangés avec des matériaux de forme sphérique tels des billes faites d'acier.

Par ailleurs, une variante particulièrement intéressante est constituée par les réacteurs, dans lequel la chambre de réaction contient, en plus du garnissage conducteur, des matériaux non conducteurs et/ou semi-conducteurs et/ou isolant électriquement, tels que les céramiques et l'alumine, ces derniers sont alors  
5 adéquatément disposés dans la chambre de réaction de manière à ajuster la résistance électrique globale du garnissage.

À titre d'exemple illustratif d'électrodes particulièrement adaptées pour être présentes seules ou à plusieurs exemplaires dans les réacteurs de l'invention, on  
10 peut mentionner les électrodes de type perforées présentant un diamètre d'ouverture de plus de 25 micromètres, les trous étant plus préférentiellement répartis uniformément suivant une densité d'au plus 100.000 ouvertures par  $\text{cm}^2$  de surface d'électrode.

15 On peut dimensionner les trous de façon à ce que la perte de charge due au passage du gaz au travers de l'électrode ou des électrodes n'excède pas 0,1 atmosphère.

Selon un mode préférentiel, les ouvertures sont réparties sur la surface de  
20 l'électrode perforée de façon à assurer une diffusion uniforme des gaz au travers de la chambre de réaction et où la taille des ouvertures augmentent dans le sens radial de l'électrode ou des électrodes perforée(s).

Selon une variante particulièrement efficace, au moins une des électrodes est  
25 telle que sa face exposée au garnissage est munie de protubérances et/ou de saillies, lesquelles sont de préférence de forme conique et plus préférentiellement encore sous forme d'aiguille.

Les protubérances et/ou les saillies peuvent être dimensionnées de façon que  
30 leur densité d'espacement corresponde, dans un mode préférentiel, à plus de 0,5 unité par  $\text{cm}^2$  d'électrode.



La longueur des protubérances et/ou des saillies peut quant à elle varier entre 0,001 et 0,1 fois le la longueur du garnissage de la chambre de réaction, et la largeur de ces protubérances et/ou de ces saillies peut varier entre 0,001 et 0,1 fois le diamètre du disque de l'électrode.

5

À titre illustratif, les saillies sont de forme conique, les cônes correspondant étant de préférence dimensionnés de façon à ce que le rapport hauteur du cône sur diamètre du cône est d'au moins 1, plus avantageusement encore ce rapport est supérieur à 5 et plus préférentiellement encore ledit rapport est supérieur à,

10

10.

De façon avantageuse, les réacteurs de la présente invention peuvent être dimensionnés de façon à rentrer dans la catégorie précédemment mentionnée des réacteurs dits "*compacts*", "*transportables*" ou "*portables*".

15

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé électrique pour le reformage de gaz consistant à faire réagir le gaz à reformer en présence d'au moins un gaz oxydant, dans un réacteur électrique de reformage selon le premier objet de la présente invention.

20

Selon un mode avantageux de réalisation, le procédé comprend au moins les étapes suivantes de :

- a) préparation, à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur de reformage, d'un mélange du gaz à reformer et du gaz oxydant ;
- 25 b) mise en contact du mélange obtenu dans l'étape a) avec le garnissage de la chambre de réaction, de préférence par passage dans une électrode creuse ;
- c) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;
- 30 d) chauffage du garnissage dudit réacteur par le flux électronique à une température permettant la transformation catalytique dudit mélange gazeux ; et

- e) récupération du mélange de gaz issu du reformage, de préférence par passage dans une autre électrode creuse.

Avantageusement, les étapes c) et d) sont réalisées avant l'étape b) et la chambre  
5 de réaction est préchauffée avant l'alimentation en gaz à reformer et en gaz oxydant, à une température comprise entre 300 °C et 1.500 °C, sous atmosphère inerte tel que l'azote, par la réalisation préalable de l'étape c).

Le procédé électrique de l'invention est avantageusement utilisé pour le  
10 reformage de gaz constitué d'au moins un des composés du groupe constitué par les hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, éventuellement substitués notamment par les groupements suivants : alcool, acide carboxylique, cétone, époxy, éther, peroxyde, amino, nitro, cyanure, diazo, azoture, oxime, et halogénures tels que fluoro, bromo, chloro, et iodo, lesquels hydrocarbures sont ramifiés, non  
15 ramifiés, linéaires, cycliques, saturés, insaturés, aliphatiques, benzéniques et aromatiques, et présentent avantageusement un point d'ébullition inférieur à 200 °C, plus préférentiellement un point d'ébullition inférieur à 150 °C, et plus préférentiellement encore un point d'ébullition inférieur à 100 °C.

20 Les hydrocarbures sont choisis de préférence dans le groupe constitué par : le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, l'undécane, le dodécane, chacun de ces composés et sous forme linéaire ou ramifié, et les mélanges d'au moins deux de ces composés.

25 Le procédé donne de très bon résultats lorsqu'on l'utilise pour le reformage des gaz naturels, en particulier pour le reformage de gaz contenant initialement du soufre et ayant déjà subi au préalable un traitement pour enlever le soufre, de préférence de manière à réduire avantageusement la teneur en soufre en deçà de 0,4 %, plus avantageusement en deçà de 0,1 %, et plus avantageusement encore  
30 en deçà de 0,01 %, les pourcentages étant exprimés en volume.

Lors du traitement de gaz naturel contenant du soufre, une partie ou la totalité du garnissage réagit avec le soufre présent dans le gaz à reformer et la partie du garnissage ainsi utilisée est nommée garnissage sacrificiel.

5 Parmi les gaz susceptibles d'être reformer par le procédé de l'invention, on mentionne également les biogaz provenant notamment de la fermentation anaérobique de diverses matières organiques. Ces biogaz sont avantageusement constitués en volume de 35 à 70 % de méthane, de 35 à 60 % de gaz carbonique, de 0 à 3 % d'hydrogène, de 0 à 1 % d'oxygène, de 0 à 3 % d'azote, de 0 à 5 % de  
10 gaz divers tels que l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac et de vapeur d'eau.

À titre d'exemple préférentiel, le gaz à reformer est un gaz naturel constitué de 70 à 99 % de méthane, accompagné de 0 à 10 % d'éthylène, de 0 à 25 % d'éthane, de 0 à 10 % de propane, de 0 à 8 % de butane, de 0 à 5 %  
15 d'hydrogène, de 0 à 2 % de monoxyde de carbone, de 0 à 2 % d'oxygène, de 0 à 15 % d'azote, de 0 à 10 % de dioxyde de carbone, de 0 à 2 % d'eau, de 0 à 3 % d'un ou plusieurs hydrocarbures de  $C_3$  à  $C_{12}$  et des traces d'autres gaz.

Pour la mise en œuvre avantageuse du procédé, le gaz oxydant est constitué d'au  
20 moins un gaz choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'eau, l'oxygène, les oxydes d'azote tel que NO,  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ , et par les mélanges d'au moins deux de ces composants, de préférence les mélanges de dioxyde de carbone et d'eau.

25 Selon une autre variante, le gaz à reformer est constitué d'au moins un des composés du groupe constitué par les composés organiques de structure moléculaire dont les éléments constitutifs sont le carbone et l'hydrogène, ainsi qu'un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote, pouvant comprendre avantageusement un ou plusieurs groupements fonctionnels choisis  
30 dans le groupe constitué par les alcools, les éthers, les éther-oxydes, les phénols, les aldéhydes, les cétones, les acides, les amines, les amides, les nitriles, les esters, les oxydes, les oximes et présentant de préférence un point d'ébullition

inférieur à 200 °C, plus préférentiellement un point d'ébullition inférieur à 150 °C, et plus préférentiellement encore un point d'ébullition inférieur à 100 °C.

- 5 De préférence, les composés organiques sont du méthanol et/ou de l'éthanol.

Selon une autre variante avantageuse, le gaz à reformer peut également contenir un ou plusieurs des gaz du groupe constitué par l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, et les gaz  
10 inertes du groupe VIIIA de la classification périodique (numérotation CAS), ou les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Des résultats particulièrement intéressants au niveau du reformage sont obtenus  
15 lors que le mélange de gaz alimenté dans la chambre de réaction contient moins de 5 % en volume d'oxygène.

À titre illustratif, le mélange du gaz à reformer et du gaz oxydant est constitué de 25 à 60 % de méthane, de 0 à 75 % de vapeur d'eau et de 0 à 75 % de  
20 dioxyde de carbone, de préférence de 30 à 60 % de méthane, de 15 à 60 % de vapeur d'eau, et de 10 à 60 % de dioxyde de carbone, et plus préférentiellement encore de 35 à 50 % de méthane, de 20 à 60 % de vapeur d'eau et de 10 à 50 % de dioxyde de carbone.

Selon un autre mode préférentiel, le mélange de gaz à reformer et de gaz  
25 oxydant est constitué, dans un mode préférentiel, d'environ 36,0 % de méthane, et le gaz oxydant est constitué d'environ 49,0 % d'eau et d'environ 12 % de dioxyde de carbone.

Les paramètres de l'alimentation en gaz sont choisis de façon à ce que le rapport  
30 molaire atomique carbone / oxygène dans le mélange de gaz alimenté dans la chambre de réaction est compris entre 0,2 et 1,0, de préférence ce rapport est

compris entre 0,5 et 1,0, et plus préférentiellement encore ledit rapport est compris entre 0,65 et 1,0.

5 L'étape c) est réalisée par utilisation d'un courant alternatif (AC) ou continu (DC) modulé en fonction du niveau de température à maintenir dans le réacteur, de préférence en continu en évitant les arrêts et en appliquant que des changements modérés à l'intensité du courant.

10 Selon une variante préférentielle, les étapes b), c) et d) sont réalisées à un niveau de température se situant entre 300 et 1.500°C, de préférence dans une gamme se situant entre 600 et 1.000°C, et plus préférentiellement encore dans une gamme se situant entre 700 et 900 °C.

15 Dans les étapes b), c) et d), la pression dans la chambre de réaction est avantageusement supérieure à 0,001 atmosphère et elle est de préférence comprise entre 0,1 et 50 atmosphères; plus préférentiellement encore elle est comprise entre 0,5 et 20 atmosphères.

20 Le profil de pression est quant à lui avantageusement maintenu constant dans la chambre de réaction pendant le reformage.

25 Le procédé de l'invention peut être réalisé en continu, de préférence lorsque l'on utilise un matériau de garnissage à longue durée de vie et en discontinu, de préférence pendant une période d'au moins 30 minutes, lorsque l'on utilise un matériau à faible durée de vie, c'est-à-dire qui se consomme rapidement au cours du procédé de reformage. Le garnissage est alors remplacé ou régénéré entre deux périodes de mise en œuvre.

30 Il a été par ailleurs constaté que la réaction de reformage apparaît catalysée par des micro-arcs sautant entre les particules du garnissage ou par des sites activés par l'accumulation de charges à la surface des particules du garnissage et/ou par le passage de courant électrique.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le garnissage conducteur est choisi de façon à présenter un indice de porosité comprise entre 0,50 et 0,98, plus préférentiellement comprise entre 0,55 et 0,95, et plus  
5 préférentiellement encore entre 0,60 et 0,90.

Le temps de séjour des réactifs est de préférence supérieur à 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus avantageusement encore supérieur à 3 secondes.

10

Selon un autre mode préférentiel le procédé est mis en œuvre avec un réacteur électrique dans lequel pour au moins une des électrodes, les perforations sont réparties uniformément avec une densité correspondant à au plus 100.000 ouvertures par  $\text{cm}^2$  de surface d'électrode et lesdites ouvertures sont telles que la  
15 perte de charge due au passage du gaz au travers de l'électrode ou des électrodes n'excède pas 0,1 atmosphère.

À titre illustratif de mise en œuvre préférentiel, on peut mentionner le procédé électrique pour le reformage d'hydrocarbures et/ou de composés organiques, consistant à faire réagir ces derniers en présence d'un gaz oxydant (de  
20 préférence en présence de vapeur d'eau et/ou de gaz carbonique et/ou autres gaz), dans une chambre de réaction contenant :

1) un garnissage conducteur à base de métaux définissant un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de  $400 \text{ m}^2$  de surface exposée par  
25  $\text{m}^3$  de la chambre de réaction, ce garnissage servant à la fois de médium de chauffage et de milieu de catalyse ; et

2) deux électrodes métalliques constituées chacune d'une tubulure et d'un disque creux perforé en contact avec le garnissage pour réaliser l'alimentation du courant électrique requis pour le chauffage de ce  
30 garnissage par effet Joule et pour aider à la catalyse par mouvements d'électrons ;

comprenant les étapes suivantes :

- a) de mélange des hydrocarbures et/ou les composés organiques et le gaz oxydant ;
- b) d'introduction du mélange de l'étape a) dans la chambre de réaction par injection dans une des électrodes ;
- 5 c) de mise en contact le mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
- d) d'application d'un flux électronique par la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;
- e) de chauffage du garnissage par le flux électronique et produire un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse, par
- 10 l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
- f) d'évacuation et de récupération du gaz du réacteur par passage dans l'autre électrode.

15      Avantageusement, ces paramètres du procédé sont appliqués pour le reformage du méthane, consistant à faire réagir ce dernier en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, dans une chambre de réaction d'un volume disponible de 322 cm<sup>3</sup> contenant :

- 20      1) un garnissage conducteur constitué de 50 g de laine d'acier, par exemple d'une laine d'acier de type BullDog® fabriquée par Thamesville Metal Products Ltds (Thamesville, Ontario, Canada) définissant un milieu poreux, lequel milieu est constitué d'une alternance de couches de 1 cm d'épaisseur de ladite laine d'acier adéquatement compactées; et
- 25      2) deux électrodes métalliques fabriquées en acier au carbone constituées chacune d'une tubulure d'une longueur d'environ 30,48 cm et d'un disque creux d'un diamètre d'environ 6,35 cm, lequel disque est perforé, muni de saillis de manière à assurer un bon contact avec le garnissage ;

comprenant les étapes suivantes :

- 30      a) mélange les réactifs gazeux, lesquels sont le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, suivant des concentrations respectives d'environ 39 %, 12 % et 49,0 % ;

- b) introduction du mélange de l'étape a) dans la chambre de réaction par injection dans l'électrode d'entrée ;
- c) mise en contact le mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
- d) application d'un flux électronique par la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction, lequel flux est obtenu par un courant électrique continu d'une intensité d'environ 150 ampères ;
- e) chauffage du garnissage par le flux électronique à une température d'environ 780 °C et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse, par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
- f) évacuation et récupération de gaz du réacteur par passage dans l'électrode de sortie, lequel gaz est constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'oxygène, de méthane et de dioxyde de carbone, suivant des concentrations respectives d'environ 69 %, 28 %, 0,4 %, 1,7 % et 0,9 %, établies sur une base anhydre et normalisée.

Un autre exemple particulièrement intéressant est constitué par un procédé électrique pour le reformage d'hydrocarbures et/ou de composés organiques, consistant à faire réagir ces derniers en présence d'un gaz oxydant (de préférence en présence de vapeur d'eau et/ou de gaz carbonique et/ou autres gaz), dans une chambre de réaction contenant :

- 1) un garnissage conducteur à base de métaux définissant un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de 400 m<sup>2</sup> de surface exposée par m<sup>3</sup> de la chambre de réaction, ce garnissage servant alors à la fois de moyen de chauffage et de milieu de catalyse ; et
- 2) deux électrodes métalliques constituées chacune d'un disque plein en contact avec le garnissage pour réaliser l'alimentation du courant électrique requis pour le chauffage de ce garnissage par effet Joule et pour aider à la catalyse par mouvements d'électrons ;

comprenant les étapes suivantes :



- a) mélange des hydrocarbures et/ou les composés organiques et le gaz oxydant ;
- b) introduction dans la chambre de réaction du mélange de l'étape a) par injection au niveau des ouvertures radiales ou tangentielles de la chambre de réaction ;
- 5 c) mise en contact le mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
- d) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;
- e) chauffage du garnissage par le flux électronique et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
- 10 f) évacuation et récupération du gaz du réacteur par écoulement axial, tangentiel ou radial à l'aide d'ouvertures axiales, radiales ou tangentielles.
- 15

À titre d'exemple avantageux, l'utilisation du procédé de l'invention pour le reformage du méthane consiste à faire réagir ce dernier en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, dans une chambre de réaction d'un volume disponible de 26,5 litres contenant :

20

- 1) un garnissage conducteur constitué de filaments d'acier définissant un milieu poreux, lequel milieu est constitué de filaments dont chacun est d'une longueur d'environ 1 cm et d'un diamètre d'environ 0,5 mm ; et
- 2) deux électrodes métalliques fabriquées en acier au carbone constituées chacune d'une tige d'une longueur d'environ 50 cm et d'un disque d'un diamètre d'environ 15 cm, lequel disque est muni de saillis de manière à assurer un bon contact avec le garnissage ;
- 25

comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange des réactifs gazeux, lesquels sont le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, suivant des concentrations respectives d'environ 53 %, 17 % et 30,0 % ;
- 30

- b) introduction dans la chambre de réaction du mélange de l'étape a) par injection au niveau des ouvertures radiales ou tangentielles présentes dans la chambre de réaction;
- c) mise en contact du mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
- 5 d) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction, lequel flux est obtenu par un courant électrique continu d'une intensité d'environ 500 ampères ;
- e) chauffage du garnissage par le flux électronique à une température d'environ 780 °C et production d'un mouvement d'électrons permettant
- 10 d'aider à la catalyse, par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
- f) évacuation et récupération du gaz du réacteur par passage dans les ouvertures radiales de sortie, lesquelles sont situées à la fin de la
- 15 chambre de réaction, et lequel gaz est constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'oxygène, de méthane et de dioxyde de carbone, suivant des concentrations respectives d'environ 69 %, 28 %, 0,4 %, 1,7 % et 0,9 %, établies sur une base anhydre et normalisée.

20 Dans ces modes avantageux précédemment mentionnés, le temps de séjour des réactifs est de préférence supérieur à 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus avantageusement encore supérieur à 3 secondes.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation d'un

25 ou plusieurs réacteurs électriques pour:

- (i) la production de gaz de synthèse servant notamment à la fabrication de méthanol, et préférentiellement pour les implantations présentant une consommation électrique de 1 à 5 MW ;
- 30 (ii) la valorisation en énergie et/ou en produits chimiques du biogaz généré par les lieux d'enfouissement sanitaire ;

- (iii) la production d'hydrogène pour des applications de combustibles reliés au transport routier, à titre d'exemple pour l'alimentation des automobiles et des autobus ; et
- (iv) la production d'hydrogène pour des applications dites portables ou stationnaires, à titre d'exemple pour l'alimentation des piles à combustible destinées aux résidences et aux véhicules routiers.

Le procédé électrique de l'invention peut avantageusement être utilisé pour :

- (i) la production de gaz de synthèse servant notamment à la fabrication de méthanol, et préférentiellement pour les implantations présentant une consommation électrique de 1 à 5 MW ;
- (ii) la valorisation en énergie et/ou en produits chimiques du biogaz généré par les lieux d'enfouissement sanitaire ;
- (iii) la production d'hydrogène pour des applications de combustibles reliés au transport routier, à titre d'exemple pour l'alimentation des automobiles et les autobus ; et
- (iv) la production d'hydrogène pour des applications dites portables ou stationnaires, à titre d'exemple pour l'alimentation des piles à combustible destinées aux résidences et aux véhicules routiers.

Une utilisation particulièrement intéressante du procédé est trouvée dans la désulfuration des gaz contenant du soufre.

### THÉORIE EXPLICATIVE DE LA PRÉSENTE INVENTION

Cette section présente un modèle de fonctionnement de l'invention. Elle montre qu'un matériau aussi commun que le fer peut avoir un effet catalytique sur les réactions de reformage, que ce matériau n'a pas besoin d'être sous la forme traditionnelle des catalyseurs commerciaux, et on peut l'utiliser de façon

surprenante sous une forme à géométrie simple permettant son utilisation comme moyen pour réaliser un chauffage ohmique. Il a été découvert que ce matériau, sous une forme poreuse, est propice à la fois pour le chauffage des réactifs et pour la catalyse des réactions de reformage.

5

### **Cinétique de réaction**

Les métaux du groupe VIII du tableau périodique (numérotation CAS) présentent une bonne activité catalytique pour les réactions impliquant la formation d'hydrogène et le craquage d'hydrocarbures, ces réactions semblent expliquer en partie par la contribution dans la formation de liens chimiques de leurs orbitales « d » partiellement remplies. Le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium et l'osmium sont les métaux les plus actifs du groupe en question. Ces métaux sont connus comme étant facilement oxydables en présence d'eau ou d'oxygène et facilement réduits par la suite en présence d'hydrocarbures ou d'autres gaz réducteurs. Le métal permet d'arracher à l'eau (et aussi au CO<sub>2</sub>) des atomes d'oxygène pour ensuite les relayer à des hydrocarbures tout en formant des oxydes métalliques qui sont facilement réduits aux conditions de synthèse. C'est ce qui permet de catalyser des réactions de reformage. Dans l'industrie, le nickel est de loin le catalyseur connu le plus utilisé pour réaliser le reformage du gaz naturel.

20

Le palladium, l'iridium et le platine, également du groupe VIII, absorbent facilement le CO mais permettent difficilement son largage. Quant aux métaux Zn, Al et Cu des groupes IB, IIB et IIIB, ceux-ci sont modérément actifs.

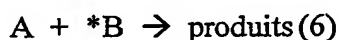
25

Le métal le moins coûteux et le plus facilement disponible connu est le fer. Il est électriquement conducteur mais offre une certaine résistance électrique nécessaire au chauffage ohmique, accentuée par la structure granulaire du lit catalytique qu'il forme. Le comportement cinétique du fer dans des réactions de reformage à la vapeur d'eau et/ou au CO<sub>2</sub> a été calculé à partir d'un modèle mathématique que nous avons élaboré dans le but de faire des prédictions sur l'activité catalytique de certains métaux en suivant l'état d'oxydation du

30

catalyseur, en fonction du temps, dans les conditions de reformage. Ce modèle, s'est avéré cohérent au regard des lois de la thermodynamique, et il permet également de simuler la formation de molécules à liens multiples carbone-carbone susceptibles de constituer des précurseurs de formation de carbone solide (suie, charbon, hydrocarbures lourds, etc.).

Pour quantifier le comportement cinétique d'un métal, le modèle de Eley-Rideal a été utilisé. Celui-ci suggère qu'une réaction pourrait se produire directement suite à une collision d'une espèce gazeuse sur une molécule ou un fragment de molécule adsorbé (identifié par un astérisque « \* ») c'est-à-dire :



dont la vitesse de réaction ( $r_j$ ) est décrite par la forme d'équation suivante :

$$r_j = k_j p_A \theta_B \quad (7)$$

où  $p_A$  est la pression partielle de l'espèce A dans la phase gazeuse,  $\theta_B$  est la proportion de sites actifs couverts par la molécule ou le fragment B, et  $k_j$  est la vitesse spécifique de réaction.

Les résultats de la simulation indiquent que l'équilibre thermodynamique peut être atteint en 3 à 6 secondes dans le cas du reformage du méthane en présence de vapeur d'eau ou de mélange de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>, même avec une très petite quantité de fer. Bien que le temps de réaction soit beaucoup plus grand que ce que les catalyseurs généralement utilisés permettent de réaliser (0,2 à 0,02 seconde), on peut toutefois envisager le fer comme matériau bon marché permettant la catalyse de réactions de reformage.

Les paragraphes suivants présentent les faits saillants reliés aux calculs de cinétiques de réaction de reformage du méthane avec vapeur d'eau et/ou de CO<sub>2</sub> en présence du fer comme catalyseur. Les graphiques présentés aux Figures 1a

à 1h présentent les résultats de calculs de la modélisation sur l'évolution de chacune des espèces chimiques, en fonction du temps, dans le cas de plusieurs scénarios de calculs. Toutes ces simulations ont été réalisées en utilisant le fer comme catalyseur (lequel est considéré initialement sous forme d'oxyde ferreux, FeO), avec une quantité correspondant à 0,01 mole de fer par mole de méthane dans l'alimentation.

Les simulations 3 et 6 (Figures 1c et 1f respectivement) ont été réalisées à partir de mélanges initiaux permettant de s'approcher d'une composition de gaz souhaitable pour la production de méthanol. Un paramètre utilisé pour caractériser la composition du gaz de synthèse destiné à la production de méthanol est défini par le rapport suivant :

$$R = (n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} + n_{CO_2}) \quad (8)$$

où  $n_{H_2}$ ,  $n_{CO_2}$  et  $n_{CO}$  représentent respectivement la proportion molaire de  $H_2$ ,  $CO_2$  et  $CO$  dans le gaz de synthèse. La valeur de  $R$  doit se situer au voisinage de 2 dans le cas de la synthèse du méthanol. Les simulations 3 et 6 réfèrent à un cas de reformage du méthane avec le  $CO_2$  et la vapeur d'eau. En comparant les résultats des simulations 3 et 6, on observe que l'ajout d'un peu de vapeur d'eau a pour effet de favoriser une meilleure conversion du méthane (il n'y a pratiquement plus de méthane après 2 secondes selon la Figure 1f) et aussi d'augmenter le rapport molaire  $H_2/CO$ . Ceci illustre qu'il est possible en jouant avec l'alimentation des réactifs, de produire des mélanges gazeux ayant une composition ajustée à la stoechiométrie d'un produit donné.

Les simulations 1, 2, 4 et 8 (Figures 1a, 1b, 1d et 1h respectivement) résident dans l'étude du reformage à la vapeur d'eau. On constate de façon surprenante qu'aucune réaction ne se produit en l'absence de catalyseur (Figure 1a). En comparant les Figures 1b et 1d, on voit que l'ajout de vapeur d'eau favorise une meilleure conversion du méthane. Dans le cas de la Figure 1b, on calcule après 2 secondes une quantité résiduelle de 0,2 mole de méthane par mole de

méthane alimenté, tandis que dans le cas de la Figure 1d, il n'y a pratiquement plus de méthane résiduel après 2 secondes.

5 En comparant les simulations 4 et 8 (Figures 1d et 1h respectivement), on voit que l'ajout d'un surplus de vapeur d'eau a pour effet surtout d'augmenter la teneur en CO<sub>2</sub>. En effet, la vapeur d'eau favorise la réaction du gaz à l'eau. Dans le cas de la Figure 1d, on obtient après 2 secondes une production de 0,25 mole de CO<sub>2</sub> par mole de méthane alimenté, tandis que dans le cas de la Figure 1h, on obtient après 2 secondes 0,4 mole de CO<sub>2</sub> par mole de méthane alimenté.

10

En examinant les résultats des simulations 5 et 7, on s'aperçoit par contre que l'ajout d'oxygène résulte en une diminution de la teneur en hydrogène, une diminution de la teneur en CO, ainsi qu'en une augmentation du CO<sub>2</sub>. L'ajout d'oxygène, même en présence de vapeur d'eau, a pour effet de générer des  
15 molécules insaturées considérées comme des précurseurs de carbone (formation indésirable de suie).

20

Tel que montré par les Figures 1b à 1h, le fer rend effectivement possible une catalyse adéquate des réactions de reformage. Dans la plupart des cas, l'équilibre thermodynamique est pratiquement atteint en l'espace de 3 à 6 secondes à pression atmosphérique dans le cas d'une température de 1 000 K avec aussi peu que 0,01 mole de fer par mole de méthane alimenté. Ce dernier paramètre s'est révélé être extrêmement important puisqu'il est au cœur de la présente invention. À priori, la proportion de catalyseur requis pour la réaction  
25 est faible et une quantité correspondant à 0,001 mole/mole donne des résultats de modélisation similaires. Cependant, lorsque la quantité de catalyseur devient trop faible, les phénomènes de diffusion deviennent importants rendant les sites actifs métalliques moins disponibles pour la réaction et il en résulte que les vitesses de réactions diminuent en vertu de l'équation (7).

30

Dans le cadre de la mise au point de la présente invention, on a établi que la réaction peut être catalysée par une quantité suffisante de fer chimiquement actif

correspondant à 0,01 mole/mole, le fer étant alors sous forme métallique ou oxydée. En effet, dans tous les cas de réactions étudiées, l'équilibre entre le fer métallique et son état oxydé FeO est atteint pratiquement instantanément. Par exemple, si l'on considère la réaction du gaz à l'eau, on obtient les quantités molaires suivantes (mole de produit par mole de CO<sub>2</sub> alimenté), après moins de 1 ms :

- H<sub>2</sub> : 0,54 mole ;
- H<sub>2</sub>O : 0,46 mole ;
- CO : 0,45 mole ;
- CO<sub>2</sub> : 0,55 mole ;
- CH<sub>4</sub> : 0,0015 mole ;
- Fe : 0,0021 mole ; et
- FeO : 0,0079 mole.

#### 15 Surface de catalyseur et caractéristiques générales de l'invention

Le fer n'est pas coûteux et il n'est pas obligatoire de l'utiliser sous une forme comparables aux formes utilisées pour la fabrication de catalyseurs traditionnels. Dans le cas de la présente invention, on propose plutôt d'utiliser le fer sous une forme plus grossière, mais qui permet de l'utiliser à la fois comme médium de chauffage, comme conducteur électrique et comme catalyseur. Avec une telle approche, même si l'on mise sur un effet catalytique accentué par le passage de courant électrique et/ou l'accumulation locale de charges électriques à la surface des particules du garnissage, on s'exempte de l'utilisation des catalyseurs traditionnels ou de la préparation traditionnelle de ceux-ci. On doit toutefois viser une mise en forme adéquate permettant d'exposer les atomes de fer aux réactifs mais sans avoir à utiliser ce métal sous forme hautement dispersée.

Dans le cas de la présente invention, le fer est utilisé sous la forme d'un garnissage métallique présentant un milieu poreux ayant une surface d'exposition adéquate du métal aux réactifs gazeux. On parle préférentiellement d'un lit fixe qui sera chauffé par effet Joule grâce à un chauffage ohmique,



lequel sera obtenu par le passage de courant électrique (flux électronique) réalisé à l'aide d'électrodes en contact avec le garnissage. Ce garnissage est contenu dans un contenant isolé thermiquement à l'entrée duquel des réactifs gazeux sont introduits et à la sortie duquel les produits gazeux sont évacués. Ce garnissage est caractérisé par :

- la surface de catalyse requise ;
- le volume de réaction requis ;
- la porosité apparente du milieu réactionnel que constitue le garnissage ;
- les caractéristiques géométriques du garnissage ; et
- la résistance électrique du garnissage.

Il faut en théorie une faible quantité de fer pour réaliser la réaction à condition que le contact gaz / catalyseur soit suffisant (systèmes bien mélangés). Il s'agit de la quantité de catalyseur qui doit être répartie dans le volume réactionnel en vue de former la surface de contact requise pour réaliser la réaction. On parle ici d'une surface exposant les atomes de fer aux réactifs. Le volume interne de la chambre de réaction du réacteur est préférentiellement de forme cylindrique lorsque le courant électrique est émis entre deux électrodes. Ce volume est rempli par un garnissage constitué d'éléments unitaires à base de fer, lequel constitue alors le garnissage, le lit ou le milieu poreux. Préférentiellement, la surface minimale requise de fer pour catalyser la réaction doit être supérieure à  $744 \text{ m}^2\text{-s/mole de méthane}$  ( $744 \text{ m}^2/(\text{mole/s})$  de méthane). De plus, le rapport entre la surface de catalyseur et le volume réactionnel (fraction vide du volume du garnissage ou porosité) doit préférentiellement être supérieur à  $560 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Un tel ratio est réalisable en utilisant le fer sous des formes géométriques simples (p. ex. : fils d'acier, poudres, etc.). On peut par exemple obtenir ceci dans le cas de filaments très longs de 0,75 mm de diamètre constituant un garnissage définissant un lit avec une porosité de 0,9 (rapport entre le volume vide et le volume en vrac du garnissage). On peut jouer sur le diamètre des brins, sur la quantité de filaments et sur la compaction du garnissage. Bien entendu, d'autres formes géométriques peuvent être utilisées pour les éléments

unitaires devant constituer le garnissage. Ceci inclut, sans s'y restreindre, des granules, des grains, des poudres, des limailles, des filaments, des laines, des fibres, des fils, des pailles, des billes, des tiges, des clous, des rondelles, des frittés, des plaques perforées, des morceaux de formes irrégulières tels que des copeaux, des boulons et des écrous ou des mélanges quelconques d'éléments de différentes formes.

Le garnissage est destiné à former le médium de chauffage par passage de courant à travers ce dernier (effet Joule) grâce aux propriétés électriques du matériel du garnissage et à la possibilité de production de micro-arcs électriques. Ainsi, on fait en sorte que la source de chaleur ne provient pas de la phase gazeuse mais bien du garnissage catalytique lui-même. Compte tenu des densités de surface mentionnées plus haut, le flux de transfert de chaleur entre le garnissage et le milieu gazeux est sélectionné à moins de  $100 \text{ W/m}^2\text{-K}$ . Ceci est faible dans le cas de dispositifs fonctionnant à plus de  $700^\circ\text{C}$ , en raison du flux de chaleur par radiation. Le chauffage direct du catalyseur dans ces conditions de fonctionnement fait en sorte que la température maximale du catalyseur et voisine de la température visée dans le milieu réactionnel.

En plus du chauffage direct du catalyseur par effet Joule, des effets catalytiques peuvent être soutenus et induits non seulement à cause du matériau constituant le catalyseur, mais aussi par une disponibilité et une mobilité accrue des électrons et/ou par la formation de micro-arcs dans le milieu poreux. Enfin, dans la présente invention, le passage de courant (flux électronique) au travers du garnissage est essentiel pour maintenir l'activité chimique et les propriétés catalytiques du matériau constituant ledit garnissage.

#### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE MODES PRÉFÉRENTIELS DE L'INVENTION**

30

Le réacteur décrit dans la présente invention mise sur l'utilisation d'un garnissage constituant un milieu poreux formé de composés métalliques et/ou de

leurs oxydes. De préférence, le garnissage est constitué de particules de petites dimensions à base de fer ou d'acier. Ceci inclut, sans être limitatif, des filaments, des laines, des fils, des pailles, des fibres, des limailles, des frittés, des poudres, des grains, des granules, des billes, des tiges, des clous, des boulons, des écrous, des copeaux, des rondelles, des plaques perforées, ou d'autres formes régulières ou irrégulières permettant la génération d'une structure poreuse favorisant un écoulement et une dispersion des gaz et présentant une surface de contact suffisante avec les réactifs. Les Figures 2 et 4 illustrent la configuration proposée. Lesdites figures montrent une vue de profil d'un cylindre métallique à l'intérieur duquel on a une épaisseur de réfractaire (servant aussi d'isolant électrique) et aussi une épaisseur d'isolant thermique (servant également d'isolant électrique). Ce cylindre contient le garnissage lequel est confiné entre deux électrodes métalliques (pouvant être en acier). Les réactifs à traiter, lesquels sont sous la forme d'un mélange gazeux et sont injectés simplement à l'intérieur de la structure poreuse définie par le garnissage.

Le garnissage doit avoir les caractéristiques suivantes :

- présenter une porosité et des caractéristiques géométriques permettant un temps de séjour des réactifs gazeux suffisamment élevé, soit au moins 0,1 seconde, et préférentiellement 3 secondes, pour garantir un degré d'avancement suffisant de la réaction ;
- présenter une surface suffisante pour le contact entre les réactifs gazeux et le garnissage tant pour catalyser la réaction que pour chauffer les réactifs de manière à maintenir le niveau de température requis par la réaction, préférentiellement  $744 \text{ m}^2\text{-s/mole}$  de méthane ;
- assurer un contact électrique constant entre les deux électrodes ; et
- présenter une structure poreuse permettant l'établissement de micro-arcs électriques.

Les Figures 2 et 3 montrent un arrangement préférentiel pour lequel les électrodes sont constituées de plaques perforées à travers lesquelles passent les

gaz. Ces plaques peuvent être munies de protubérances afin d'aider à une meilleure dispersion du courant et un meilleur contact entre le garnissage et les électrodes. La Figure 3 présente une vue de face du disque d'une électrode avec un arrangement typique pouvant être considéré. L'arrangement des ouvertures des électrodes doit assurer un écoulement uniforme des gaz dans le réacteur et éviter les zones stagnantes. Les ouvertures seront réparties de préférence suivant une densité correspondant à 0,5 ouverture par  $\text{cm}^2$  de surface. Le diamètre de ces ouvertures doit être tel que la perte de charge au travers des disques n'excède pas 0,1 atmosphère. À noter que l'agencement des ouvertures et des protubérances peuvent être modifiées de manière à modifier le profil d'écoulement et de dispersion des gaz à l'intérieur du garnissage. Il n'est pas obligatoire que ces agencements soient uniformes.

Les électrodes doivent être en contact permanent avec le garnissage adéquatement compacté. Les protubérances mentionnées précédemment ont pour but justement d'aider à maintenir le contact électrique et mécanique entre le garnissage et l'électrode. De préférence, ces protubérances sont constituées de pointes. Un nombre minimum de pointes correspondant à une densité de 0,5 pic par  $\text{cm}^2$  de surface de disque est recommandé et ces pics sont uniformément répartis sur la surface de l'électrode. La dimension de ces pointes peut être variable. On propose un diamètre pouvant varier entre 0,001 et 0,1 fois le diamètre du garnissage (volume en vrac du milieu que constitue le garnissage) et une longueur se situant entre 0,001 et 0,1 fois la longueur du volume (en vrac) de garnissage.

De préférence, les électrodes ont des géométries semblables bien qu'elles puissent être différentes. Les électrodes sont préférentiellement fabriquées en fer, en nickel ou en alliages à base de ces métaux. Dans ce cas, celles-ci participent à la réaction, étant donné qu'elles présentent des surfaces métalliques ayant un effet catalytique. De plus, en faisant en sorte que les électrodes elles-mêmes soient mises à contribution dans le transport des gaz, on favorise une meilleure dispersion de la chaleur pouvant être produite au niveau des

électrodes. On cherche à faire en sorte que le garnissage ainsi que les électrodes retenues constituent un milieu de chauffage avec un niveau de température qui soit le plus homogène possible.

5 La Figure 4 présente une variante du mode de réalisation présenté par la Figure 2. Dans ce cas, les électrodes ne sont pas perforées mais les gaz circulent perpendiculairement et à proximité de chacune des électrodes, à l'aide d'ouvertures qui sont de préférence en position radiale. Dans les faits, plusieurs ouvertures également distribuées sur la circonférence du réacteur permettent une  
10 dispersion adéquate tant des gaz alimentés que des gaz sortant (la figure ne montre qu'une seule ouverture pour chacune des électrodes). De plus, ces ouvertures doivent se situer le plus près possible de chacune des électrodes.

Dans le cas des deux configurations présentées respectivement par les Figures 2  
15 et 4, le réacteur est avantageusement muni d'ouvertures supplémentaires, de préférence radiales, permettant l'injection de gaz devant servir de réactifs à différents endroits dans le garnissage. L'injection des gaz réactifs tant dans le milieu poreux que constitue le garnissage, qu'à proximité des électrodes, est réalisée de façon radiale ou tangentielle. Ceci est illustré par la Figure 5.  
20 L'évacuation des gaz produits dans le réacteur est réalisée de façon radiale ou de façon tangentielle. La Figure 5 montre une entrée (1) et une sortie (2) radiales, ainsi qu'une sortie (3) et une entrée (4) tangentielles, par rapport à un lit ou milieu poreux défini par le garnissage (5).

25 Dans les faits, plusieurs autres arrangements peuvent être considérés. Plusieurs formes de réacteurs peuvent être envisagées. Par exemple, on peut envisager des réacteurs en forme de parallélépipède ou même sous forme sphérique. Différents agencements d'électrodes peuvent être également considérés. La Figure 6 présente un arrangement typique d'électrodes interconnectées en parallèle.  
30 Cette figure montre des ouvertures (1) pouvant servir pour l'injection de réactifs ou l'évacuation de gaz produits, le garnissage (2), des électrodes (3), le tout à l'intérieur d'un volume défini par le matériau isolant (4) (réfractaire et isolant

thermique). Tel que montré par la Figure 6, les électrodes sont connectées en parallèle et sont reliées électriquement à une alimentation électrique (5). Le fait d'utiliser plusieurs électrodes permet éventuellement de contrôler localement les niveaux de chauffage du réacteur (densité de puissance générée) et le flux électronique.

La Figure 7 présente un arrangement caractérisé par des électrodes connectées en mode triphasé. Ces électrodes sont sous forme de plaques à l'intérieur d'un cylindre (la figure montre une vue de dessus). Il est ainsi possible de prévoir trois électrodes et d'opérer avec un courant alternatif triphasé. Cette figure montre par ailleurs des ouvertures (1) pouvant servir pour l'injection de réactifs ou l'évacuation de gaz produits, le garnissage (2), des électrodes (3), le tout à l'intérieur d'un volume défini par le matériau isolant (4) (réfractaire et isolant thermique). Tel que montré par la Figure 7, les électrodes sont branchées à une alimentation électrique (5).

Il est même envisageable d'induire un courant électrique à l'intérieur du garnissage en ajoutant une bobine d'induction autour du réacteur ou dans la paroi réfractaire et d'utiliser une paroi non conductrice pour le réacteur.

L'arrangement présenté par les Figures 2 et 3 est privilégié. Les réactifs gazeux sont injectés dans une ouverture d'alimentation présentée par un tube creux (1a), passent ensuite dans un second tube creux de métal (2a), lequel fait partie d'une électrode métallique elle-même constituée du tube creux (2a) et d'un disque creux (4a). L'électrode est électriquement isolée par rapport au tube d'alimentation (1a) par l'usage d'un dispositif (5a) fait d'un matériau isolant électrique, permettant le passage des gaz. Les réactifs gazeux passent au travers des ouvertures (6) du disque creux (4a) de l'électrode et entrent en contact avec le garnissage métallique (7). Ce dernier constitue un milieu poreux présentant suffisamment d'atomes du métal catalyseur en contact avec les réactifs gazeux, et dont le volume des interstices ou des pores permet un temps de séjour des

réactifs suffisamment grand pour favoriser le rendement de la réaction de reformage.

5 Les gaz issus de la réaction sont évacués en passant au travers d'ouvertures (6) sur le disque creux (4b) d'une seconde électrode ou contre-électrode puis sont évacués dans le tube creux (2b) de cette même électrode. Par la suite, les gaz produits sont évacués dans un second tube (1b) lequel est électriquement isolé par rapport au tube (2b) par l'usage d'un dispositif (5b) fait d'un matériau isolant électriquement.

10

Le garnissage conducteur d'électricité et de chaleur (7) prenant place entre les deux disques définit une chambre de réaction de forme cylindrique. Cette chambre est contenue dans une enceinte (8) dont la paroi intérieure est couverte d'un matériau réfractaire (9) et d'un matériau d'isolation thermique (10). Le matériau réfractaire a une forme telle qu'elle délimite le volume de la chambre de réaction, lequel est défini par le diamètre des disques et le volume du garnissage. Le diamètre du volume de garnissage est préférentiellement égal à celui de chacun des disques des électrodes.

20 Le réacteur peut être muni de différentes ouvertures (3) permettant d'injecter, préférentiellement de façon radiale, des réactifs gazeux à l'intérieur du milieu poreux que constitue le garnissage, en vue d'optimiser la réaction que l'on désire réaliser dans le réacteur.

25 La paroi extérieure faite d'acier est mise à la terre (16) (« ground »). Cette paroi est avantageusement électriquement isolée par rapport à au moins une des deux électrodes, par l'utilisation de joints d'isolation fait de matériau diélectrique (11) (p. ex. : Teflon<sup>®</sup>, Bakelite<sup>®</sup>, etc.).

30 Les deux électrodes sont connectées par des points d'ancrage (12a) et (12b) à une source d'alimentation électrique (13) de type DC (courant continu) ou AC (courant alternatif). L'alimentation électrique sert de source d'énergie requise

pour la réalisation de cette réaction. La quantité d'énergie sera ajustée de manière à maintenir le niveau de température dans le réacteur. Le niveau de température est mesuré à l'aide d'un ou plusieurs thermocouples (14).

5 La Figure 4 présente un arrangement alternatif. Suivant cet arrangement, les réactifs gazeux sont injectés dans des ouvertures (une seule est montrée par la figure) d'alimentation (1a) pratiquées à travers la paroi du réacteur en vue d'injecter préférentiellement de façon radiale le gaz à proximité de l'électrode à l'entrée (4a). Les réactifs gazeux entrent en contact avec le garnissage  
10 catalytique conducteur d'électricité et de chaleur (7). Ce dernier constitue un milieu poreux présentant suffisamment d'atomes du métal catalyseur en contact avec les réactifs gazeux et dont le volume des interstices permet un temps de séjour des réactifs suffisamment grand pour le rendement de la réaction de reformage.

15 Les gaz issus de la réaction sont évacués par passage au travers d'ouvertures (1b) situées sur le pourtour du réacteur (une seule ouverture est montrée par la figure). Ces ouvertures sont telles que les gaz évacués circulent préférentiellement de façon radiale par rapport à la seconde électrode (4b) avant  
20 d'être évacués. Chacune des deux électrodes est constituée d'un disque plein, respectivement (4a) et (4b), se prolongeant par une tige d'alimentation de courant, respectivement (2a) et (2b). Chacun des disques des électrodes est en contact avec un accotement (5) de forme cylindrique fait de matériau réfractaire.

25 Le réacteur peut être muni de différentes ouvertures (3) permettant d'injecter des réactifs gazeux préférentiellement de façon radiale à l'intérieur du milieu poreux que constitue le garnissage. Ceci en vue d'optimiser la réaction que l'on désire réaliser dans le réacteur.

30 Le garnissage (7) prend place entre les deux électrodes et définit une chambre de réaction de forme cylindrique. Cette chambre est contenue dans une enceinte (8) contenant un matériau réfractaire (9) et un matériau d'isolation thermique



(10). Le réfractaire a une forme telle qu'elle délimite le volume de la chambre de réaction, lequel est défini par le diamètre des disques et le volume en vrac du garnissage. Le diamètre du volume de garnissage est préférentiellement égal à celui de chacun des disques des électrodes.

5

Dans tous les cas, les électrodes sont en métal, de préférence en acier ordinaire. Les deux électrodes peuvent être identiques ou conçues de façons différentes. Toutefois, elles permettent un écoulement et une dispersion des gaz à l'intérieur du volume réactionnel défini par le milieu poreux que constitue le garnissage contenu entre les faces adjacentes de chacun des deux disques des électrodes. De préférence, ces électrodes sont identiques afin de simplifier la construction d'un tel dispositif. De plus, afin de faciliter le contact électrique entre l'électrode et le garnissage, chaque électrode est munie de protubérances et/ou de saillies (15) permettant un certain agrippement.

15

La garnissage est préférentiellement sous forme filamenteuse comme le sont les laines d'acier commerciales. Ce garnissage contient de la poudre ou des billes faites de métal ou encore d'oxydes métalliques, des billes de céramiques avec revêtement métallique, ou un mélange de ces éléments. Il contient avantagement des éléments métalliques de différentes formes. Le métal est préférentiellement à base de fer mais peut être formé de n'importe quel métal de transition du groupe VIII ou d'un mélange de ceux-ci.

20

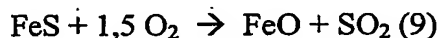
La température de fonctionnement se situe généralement entre 600 et 1.500 °C. La pression d'opération s'établit entre 0,5 et 10 atmosphères. De préférence, l'appareil fonctionne au voisinage de la pression atmosphérique. Les gaz alimentés à l'intérieur du réacteur sont des mélanges contenant du biogaz, du gaz carbonique, de l'hydrogène, du méthane, de la vapeur d'eau, des hydrocarbures légers tels que l'on en retrouve dans le gaz naturel et/ou des composés organiques à base d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

25

30

Le mélange gazeux contient de l'azote, de l'argon et même un peu d'air. La quantité d'oxygène dans les gaz est toutefois suffisamment faible afin de ne pas favoriser la formation de précurseurs de formation de carbone (molécules insaturées telles que l'acétylène, composés aromatiques, etc.). La quantité d'oxygène est de préférence inférieure à 5 % en volume dans l'alimentation du gaz. S'il y a de l'oxygène dans le réacteur, l'ajout de vapeur d'eau aide à empêcher ou limiter la formation de carbone.

Le mélange gazeux est préalablement désulfuré afin d'empêcher l'empoisonnement du garnissage catalytique car le soufre est facilement adsorbé par le fer du garnissage. Toutefois, on peut réaliser la désulfuration des réactifs dans une zone du réacteur contenant un garnissage sacrificiel et remplacer le garnissage au besoin dans cette zone ou régénérer le fer par un processus d'oxydation de la pyrite suivant la réaction suivante :



Le remplacement du garnissage peut se faire à peu de frais surtout lorsque celui-ci est formé de fer ou d'aciers commerciaux.

La source électrique est constituée par un transformateur de courant dans le cas d'une alimentation électrique de type courant alternatif (AC) ou d'un redresseur de courant dans le cas d'une alimentation électrique de type courant continu (DC). La puissance de la source électrique est calculée selon les besoins énergétiques des réactions de reformage concernées, lesquelles obéissent aux lois de la thermodynamique. L'intensité de courant minimum que doit fournir la source électrique est calculée par l'équation suivante :

$$I_{\text{minimum}} = \lambda \cdot F \quad (10)$$

dans laquelle :  $I_{\text{minimum}}$  est le courant minimum à appliquer, exprimé en A ;

$\lambda$  est un paramètre qui dépend de la géométrie du réacteur, du type de garnissage, des conditions de fonctionnement et du gaz à reformer, lequel est empiriquement déterminée par la méthode expérimentale décrite dans la description ; et

F est le débit molaire du gaz à reformer, exprimé en mole de gaz à reformer / seconde.

Typiquement la valeur de  $\lambda$  est supérieure à 15 C/mole.

## EXEMPLES

Les exemples suivants ci-après présentés à titre purement illustratif ne sauraient en aucun cas être interprétés comme constituant une quelconque limitation de la présente invention. Ces exemples sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention.

### Exemple 1

**Réacteur de laboratoire alimenté d'un mélange de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) saturé en vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )**

Un réacteur électrique compact de petite capacité est décrit d'une manière générale par les Figures 2 et 3. Suivant l'assemblage d'un tel réacteur, les réactifs gazeux, en l'occurrence le méthane ( $\text{CH}_4$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sont injectés dans une ouverture d'alimentation constituée d'un tube creux (1a) et passent ensuite dans un second tube creux en métal (2a) lequel fait partie d'une électrode métallique elle-même constituée du tube creux (2a) et d'un disque creux (4a). Les tubes creux (1a) et (2a) ainsi que le disque creux (4a) sont fabriqués en acier doux (acier au carbone). L'électrode d'entrée (2a et 4a) est électriquement isolée par rapport au tube d'alimentation (1a) par l'usage d'un dispositif (5a) fait de Téflon®, un matériaux isolant électriquement, permettant le passage des gaz. Les réactifs gazeux passent au

travers des ouvertures (6) du disque creux (4a) de l'électrode et entrent en contact avec le garnissage métallique (7), lequel est constitué de laine d'acier de type BullDog® fabriquée par Thamesville Metal Products Ltds (Thamesville, Ontario, Canada). Les caractéristiques chimiques de la laine d'acier, déterminées par analyses chimiques et exprimées en pourcentage massique, sont les suivantes :

	• Fer (Fe) :	98,5 % minimum
	• Carbone (C) :	0,24 %
	• Manganèse (Mn) :	0,93 %
10	• Soufre (S) :	0,007 %
	• Phosphore (P) :	0,045 %
	• Silicium (Si) :	0,11 %
	• Cuivre (Cu) :	0,11 %
	• Nickel (Ni) :	0,03 %
15	• Chrome (Cr) :	0,03 %

Le réacteur fonctionne au voisinage de la pression atmosphérique ; il est en fait ouvert à l'atmosphère par sa sortie des gaz. Les gaz issus de la réaction (le gaz de synthèse) sont évacués du réacteur en passant au travers d'ouvertures (6) sur le disque creux (4b) d'une seconde électrode (également appelée contre-électrode) puis sont dirigés dans le tube creux (2b) de cette même électrode. Par la suite, les gaz produits sont évacués dans un second tube creux (1b) dimensions, lequel est électriquement isolé par rapport au tube creux (2b) par l'usage d'un dispositif (5b) fait de Téflon®, un matériau électriquement isolant.

25 Le garnissage métallique de laine d'acier (7), conducteur d'électricité et de chaleur, prenant place entre les deux disques, définit une chambre de réaction de forme cylindrique dont les dimensions sont détaillées ci-après. Cette chambre est contenue dans une enceinte (8) fait d'acier inoxydable dont la paroi intérieure est couverte d'alumine (9), soit un matériau réfractaire, ainsi que de laine d'amiante (10), soit un matériau d'isolation thermique. Les dimensions

30 relatives à la chambre de réaction sont les suivantes :

- Enceinte (8) d'acier inoxydable :
  - Diamètre extérieur de 16,5 cm (6,5 pouces) ;
  - Longueur de 24,77 cm (9,75 pouces) ;
- Cylindre d'alumine (9) :
  - Diamètre extérieur de 10,16 cm (4 pouces) ;
  - Diamètre intérieur de 6,35 cm (2,5 pouces) ;
  - Longueur de 10,16 cm (4 pouces).

Le cylindre réfractaire d'alumine possèdent des dimensions telles qu'elles délimitent le volume de la chambre de réaction, lequel est défini par le diamètre des disques creux (4a) et (4b) ainsi que le volume du garnissage métallique (7). Le diamètre du volume du garnissage est égal à celui de chacun des disques d'électrode, soit 6,35 cm (2,5 pouces). Le garnissage métallique (7) est constitué d'une alternance de couches compactées d'approximativement 1 cm chacune de laine d'acier BullDog® à filaments fins et de laine d'acier BullDog® à filaments moyens, de manière à ce que le flux de gaz traverse chacune des couches dans le sens de l'épaisseur. L'alternance des couches permet d'accroître avantageusement la résistivité du garnissage. Au total, 50 g de laine d'acier constitue le garnissage, soit 25 g du type à filaments fins et 25 g du type à filaments moyens. La paroi extérieure est faite d'acier inoxydable (8) et est mise à la terre (16) (« ground »). Cette paroi est électriquement isolée par rapport à chacune des deux électrodes par l'utilisation de joints d'isolation fabriqués à partir de Téflon® (11).

Les deux électrodes, fabriquées en acier doux (acier au carbone), sont connectées par des points d'ancrage (12a) et (12b) à une source d'alimentation électrique (13) de type courant continu (DC), celle-ci étant un redresseur de courant de marque Rapid® d'une puissance de sortie maximale correspondant à 300 ampères et 12 volts. L'électrode d'entrée des gaz est raccordée à la borne positive (cathode) du redresseur de courant, tandis que l'électrode de sortie de gaz est raccordée à la borne négative (anode). Une des deux électrodes est mobile dans l'axe de la longueur du réacteur, c'est-à-dire qu'elle peut être

déplacée en cours de fonctionnement de manière à maintenir un contact électrique adéquat entre le garnissage et les électrodes au fur et à mesure que le garnissage métallique pourrait voir sa géométrie modifiée.

5 Les dimensions et caractéristiques relatives à l'électrode d'entrée sont les suivantes :

- Tube creux (1a) :
  - Longueur de 2,54 cm (1 pouce) ;
  - Diamètre nominal de 1,27 cm (0,5 pouce) ;
- 10 • Tube creux (2a) :
  - Longueur de 30,48 cm (12 pouces) ;
  - Diamètre nominal de 1,27 cm (0,5 pouces) ;
- Disque creux (4a) :
  - Épaisseur totale d'environ 1,27 cm (0,5 pouce) correspondant à
  - 15 l'épaisseur de deux disques de 0,635 cm (0,25 pouce) chacun, lesquels sont assemblés par soudage tel qu'illustré à la Figure 9, le premier disque comportant un trou central de 1,27 cm (0,5 pouce) pour le tube creux (2a) et le second, adjacent au garnissage métallique, comportant les saillies (15) et les
  - 20 ouvertures (6) ;
  - Diamètre de 6,35 cm (2,5 pouces) ;
  - Saillies (15) de 0,635 cm (0,25 pouce), au nombre de 13 et réparties tel qu'illustrées à la figure 9 ;
  - Ouvertures (6) de trois diamètres différents, au nombre total de
  - 25 32, soit 8 grands de 5,95 mm (15/64 pouce), 16 moyens de 3,18 mm (1/8 pouce) et 8 petits de 2,38 mm (3/32 pouce), réparties tel qu'illustrées à la Figure 9, avec les ouvertures de plus grandes dimensions dans le sens radial.

Les dimensions et caractéristiques relatives à l'électrode de sortie sont les

30 suivantes :

- Tube creux (1b) :

- Longueur de 2,54 cm (1 pouce) ;
- Diamètre nominal de 1,27 cm (0,5 pouce) ;
- Tube creux (2b) :
  - Longueur de 30,48 cm (12 pouces) ;
  - Diamètre nominal de 1,27 cm (0,5 pouce) ;
- Disque creux (4b) :
  - Épaisseur totale d'environ 1,27 cm (0,5 pouce) correspondant à l'épaisseur de deux disques de 0,635 cm (0,25 pouce) chacun, lesquels sont assemblés par soudage tel qu'illustré à la Figure 9, le premier disque comportant un trou central de 1,27 cm (0,5 pouce) pour le tube creux (2b) et le second, adjacent au garnissage métallique, comportant les saillies (15) et les ouvertures (6) ;
  - Diamètre de 6,35 cm (2,5 pouces) ;
  - Saillies (15) de 0,635 cm (0,25 pouce), au nombre de 20 et réparties tel qu'illustrées à la figure 9 ;
  - Ouvertures (6) de deux diamètres différents, au nombre total de 24, soit 8 grands de 5,95 mm (15/64 pouce) et 16 moyens de 3,18 mm (1/8 pouce), réparties tel qu'illustrées à la Figure 9, avec les ouvertures de plus grandes dimensions dans le sens radial.

La distribution homogène des gaz dans la chambre de réaction est assurée par le fait, d'une part, que les électrodes comportent des ouvertures de plus grandes dimensions dans le sens radial, et d'autre part, que l'électrode de sortie ne possède pas d'ouverture vers le centre, tandis que c'est le cas pour l'électrode d'entrée (voir Figure 9).

La température de fonctionnement se situe entre 700 et 800 °C ; celle-ci est principalement obtenue par le passage du courant électrique. La température est mesurée à l'aide de trois thermocouples (14) fins (1/16 pouce) de type K, chacun étant recouvert d'une gaine fine (1/8 pouce) en céramique. Un premier

est introduit dans le réacteur, par le cylindre d'alumine (9), de manière à ce que son extrémité soit le plus près possible du garnissage catalytique mais sans y toucher. Les deux autres thermocouples sont introduits dans les électrodes d'entrée et de sortie, à proximité des ouvertures (6). La Figure 8 montre un schéma de l'arrangement général du réacteur de laboratoire.

La description *supra* concerne spécifiquement le réacteur. Celui-ci est de toute évidence accompagné d'appareils annexes formant ainsi un banc d'essai complet. La Figure 10 présente une description générale du banc d'essai. Celui-ci comprend notamment les composantes suivantes :

- Le réacteur de laboratoire tel que décrit *supra* ;
- Le redresseur de courant tel que décrit *supra* ;
- Un générateur de vapeur d'eau (utilisation optionnelle) ;
- Un saturateur (barboteur) de vapeur d'eau (utilisation optionnelle) ;
- Un compteur de gaz (« Wet Test Meter ») ;
- Des débitmètres pour les mesures de débit de chacun des gaz pouvant éventuellement être alimentés : méthane ( $\text{CH}_4$ ), dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et azote ( $\text{N}_2$ ) ;
- Des bouteilles de gaz comprimés telles que fournies par la compagnie Boc-Gaz : méthane ( $\text{CH}_4$ ), dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et azote ( $\text{N}_2$ ), tous d'une pureté de 99 % ;
- Des jauges de pressions pour chacun des circuits de gaz ;
- L'instrumentation permettant notamment la lecture des températures mesurés par les thermocouples.

25

Dans le présent exemple, le barboteur est employé pour saturer de vapeur d'eau le mélange des gaz réactifs ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ). Le générateur de vapeur n'est pas utilisé pour cet exemple. L'injection d'eau dans le réacteur est donc possible par saturation de mélange gazeux par contact avec de l'eau chaude. Ainsi, les gaz réactifs sont préalablement alimentés dans le saturateur, lequel contient de l'eau chaude. Le saturateur est en fait un vaisseau en acier inoxydable à

30



l'intérieur duquel les gaz réactifs sont mis en contact avec de l'eau, à une température donnée. La température du mélange saturé est mesurée directement à sa sortie du vaisseau. Cette température correspond au point de rosée du mélange ; elle permet de quantifier la fraction molaire de l'eau dans le mélange gazeux destiné à être injecté dans le réacteur. Le point de rosée est généralement entre 80 et 85 °C. Le Tableau 2 indique la variation de la composition calculée du mélange injecté dans le réacteur en fonction du point de rosée du mélange saturé.

**Tableau 2**

Variation de la proportion de vapeur d'eau en fonction de la température dans un mélange saturé contenant 1/3 mole de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) par mole de méthane (CH<sub>4</sub>)

Température à saturation (Point de rosée) (°C)	Proportion de vapeur d'eau (Fraction volumique)
80	0,47
81	0,49
82	0,51
83	0,53

L'opération du réacteur se fait suivant la procédure décrite ci-après. Pour réaliser le démarrage d'un essai, le réacteur est d'abord préchauffé en augmentant progressivement le courant par incrément de 10 A à intervalles de 5 minutes avec injection d'azote (N<sub>2</sub>) à un débit de 1,0 L/min. Lorsque la température atteint 300 à 400 °C, un petit jet d'air est projeté sur les embouts en Téflon® du réacteur de manière à refroidir localement ces deux embouts. Par la suite, l'injection des gaz réactifs débute, ceux-ci étant saturés de vapeur d'eau le cas échéant. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est toujours injecté avant le

méthane ( $\text{CH}_4$ ), ceci afin d'éviter la formation de suie à l'intérieur du réacteur. Les débits des gaz sont ajustés suivant des valeurs de consignes déterminées d'avance. Une fois que les débits des gaz réactifs sont atteints, l'injection d'azote est arrêtée et le courant électrique est ajusté de manière à obtenir, dans le

5 réacteur, la température choisie. Pour les fins de l'opération, la température de travail est celle mesurée à l'électrode de sortie des gaz. Pour l'arrêt de l'essai, le débit d'azote est rouvert à 1,0 L/min, puis on ferme l'alimentation du méthane ( $\text{CH}_4$ ), ensuite on ferme celle du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et enfin, on ferme le redresseur de courant. Le réacteur est laissé refroidir avec le débit d'azote ( $\text{N}_2$ )

10 jusqu'à une température interne de 300 à 400 °C. À cette température, on ferme finalement l'alimentation de l'azote.

Les gaz d'entrée et de sortie sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type micro-GC, soit un modèle CP2003 de la compagnie

15 Varian. Ce chromatographe est équipé de trois colonnes pour lesquelles la phase stationnaire et le gaz vecteur varient selon les gaz à analyser. Le détecteur est de type à conductivité thermique. Des mélanges certifiés de gaz provenant de la compagnie Boc-Gaz sont utilisés pour le calibrage du chromatographe. Les gaz à analyser sont recueillis dans des sacs en Tedlar® (polyfluorure de

20 vinylidène). La procédure d'échantillonnage est décrite ci-après. Le sac est d'abord rincé 3 fois avec de l'azote ( $\text{N}_2$ ), puis 3 fois avec le gaz à analyser. Ensuite, le sac est rempli à environ 80 % de sa capacité avec le gaz à analyser : ceci constitue l'échantillon. Pour le prélèvement des gaz produits, le sac est raccordé à la sortie du réacteur afin de minimiser l'infiltration d'air à l'intérieur

25 du sac. Un temps d'attente avant l'analyse est alors requis pour que l'échantillon soit à la température ambiante.

Le présent exemple décrit le fonctionnement du réacteur de laboratoire dans des conditions spécifiques décrites ci-après (essai de reformage n° 61102). Les

30 débits des réactifs gazeux sont ajustés aux valeurs suivantes : 0,08 sL/min pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et 0,25 sL/min pour le méthane ( $\text{CH}_4$ ) (le « s » désignant « standard », soit 20 °C et 1 atmosphère). Ces réactifs gazeux sont au

préalable saturés de vapeur d'eau par barbotage dans le saturateur. La température de saturation du mélange gazeux injecté dans le réacteur est de 81 °C. La fraction volumique de vapeur d'eau du gaz alimenté dans le réacteur est conséquemment de 0,49 (voir Tableau 2). Après le démarrage de l'essai, effectué suivant la procédure décrite *supra*, le courant est ajusté de manière à atteindre une température d'environ 780 °C ( $\pm 20$  °C) à l'électrode de sortie. Le Tableau 3 révèle les principaux paramètres mesurés aux temps correspondants à la prise des échantillons.

10

**Tableau 3**

Principaux paramètres mesurés lors de la prise des échantillons de l'essai de reformage n° 61102

Échantillon	Temps	Voltage	Courant	Résistance	Puissance	Température
(n°)	(min)	(V)	(A)	(Ohm)	(W)	(°C)
1	15	3,11	141	0,0221	439	805
2	80	2,98	143	0,0208	426	795
3	195	2,80	148	0,0189	414	793
4	250	2,73	156	0,0175	426	771
5	290	2,62	156	0,0168	409	763

15 Le Tableau 4 dévoile la composition du mélange gazeux recueilli à la sortie du réacteur, cette composition étant déterminée par les analyses chimiques effectuées par micro-GC sur chaque échantillon prélevé.

**Tableau 4**

Résultats des analyses chimiques du mélange gazeux produit  
lors de l'essai de reformage n° 61102

5

Échantillon	Concentration volumique normalisée base anhydre				
	H <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
(n°)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	67,86	29,80	0,59	0,41	1,35
2	70,53	26,35	1,29	0,96	0,88
3	64,08	33,50	0,48	0,58	1,36
4	68,06	29,24	0,51	1,36	0,82
5	68,98	27,95	0,36	1,78	0,92

Les résultats présentés dans le Tableau 4 concordent, à l'intérieur de l'erreur expérimentale, avec les valeurs basées sur des calculs d'équilibre thermodynamique pour un même niveau de température.

10

**Exemple 2**

**Réacteur de laboratoire alimenté d'un mélange de méthane (CH<sub>4</sub>) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) saturé en vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O)**

15 Ce second exemple décrit le fonctionnement du réacteur de laboratoire suivant des conditions opératoires semblables à celles indiquées à l'exemple 1 (essai de reformage n° 71102). Pour cet exemple, la période de fonctionnement est de 340 minutes.

20 Le Tableau 5 révèle les principaux paramètres mesurés aux temps correspondants à la prise des échantillons.

**Tableau 5**  
Principaux paramètres mesurés lors de la prise des échantillons  
de l'essai de reformage n° 71102

Échantillon	Temps	Voltage	Courant	Résistance	Puissance	Température
(n°)	(min)	(V)	(A)	(Ohm)	(W)	(°C)
1	85	2,75	155	0,0177	426	793
2	160	2,54	160	0,0159	406	775
3	220	2,44	160	0,0153	390	764
4	280	2,47	168	0,0147	415	763
5	340	2,47	175	0,0141	432	762

5

Les résultats présentés au Tableau 6 concordent aisément, à l'intérieur de l'erreur expérimentale, avec les valeurs basées sur des calculs d'équilibre thermodynamique pour un même niveau de température.

10

**Tableau 6**  
Résultats des analyses chimiques du mélange gazeux produit  
lors de l'essai de reformage n° 71102

Échantillon	Concentration volumique normalisée base anhydre				
	H <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
(n°)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	58,07	33,54	0,47	0,80	7,12
2	61,09	35,44	0,25	1,86	1,37
3	61,50	32,83	0,37	4,63	0,67
4	64,32	30,95	0,27	3,91	0,54
5	64,37	31,22	0,32	3,44	0,64

En résumé, la présente invention est basée sur une utilisation judicieuse de l'électricité caractérisée notamment par ce qui suit :

- ne pas avoir recours à des processus de transformation de courant misant sur l'électronique de puissance ;
- 5       • mettre à contribution un flux électronique par passage de courant pour soutenir des phénomènes de catalyse ; et
- potentiellement favoriser l'établissement de micro-arcs électriques dispersés pour catalyser davantage la réaction de reformage.

10       L'utilisation du chauffage ohmique d'un garnissage par conduction directe s'est révélée représenter une façon simple d'introduire l'électricité en tant que source de chaleur pour l'accomplissement de réactions endothermiques. L'électricité peut être à courant continu ou à courant alternatif, voire triphasé. Dans le cas où on aurait recours à du courant alternatif à la fréquence du réseau, la  
15       transformation du courant se ramène simplement à un ajustement du potentiel électrique par le recours à de simples transformateurs.

Il a donc été possible de chauffer électriquement un garnissage constitué de métaux connus pour catalyser des réactions de reformage du gaz naturel à la  
20       vapeur d'eau. Le garnissage utilisé s'est ainsi avéré constituer à la fois un médium de chauffage et un catalyseur permettant de réaliser la réaction. Ce métal a ainsi efficacement pu être utilisé sous la forme de poudre, d'un lit de granules, de billes, de tiges, de plaquettes ou encore sous une forme d'une structure filamenteuse en autant que la surface de contact était suffisante pour  
25       chauffer les gaz et catalyser le processus de transformation.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles  
30       modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description

qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus, en accord avec la portée des revendications suivantes.

**REVENDEICATIONS**

1. Réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou  
5 au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome ;  
ledit réacteur comportant :
- une enceinte;
  - une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes et située à  
10 l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au moins un matériau de garnissage conducteur, le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit ;
  - au moins une alimentation en gaz à reformer ;
  - 15 - au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte ou non de l'alimentation en gaz à reformer ;
  - au moins une sortie pour les gaz issus du reformage ; et
  - une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes et résultant dans la génération d'un flux électronique dans le garnissage  
20 conducteur entre les électrodes et dans le chauffage dudit garnissage.
2. Réacteur selon la revendication 1, dans lequel la chambre de réaction est de forme parallélépipédique ou cylindrique.
- 25 3. Réacteur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue le port d'entrée du gaz à reformer.
4. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue un conduit  
30 d'alimentation en gaz à reformer et en gaz oxydant.



5. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue la sortie des gaz résultant du reformage.
- 5 6. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel au moins deux des électrodes sont situées face à face.
7. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant au moins deux électrodes métalliques constituées chacune d'une tubulure et d'un  
10 disque creux perforé, ledit disque est situé à l'extrémité du tube débouchant dans la chambre de réaction et il est en contact avec le garnissage de la chambre de réaction pour assurer l'alimentation en courant électrique du garnissage et son échauffement par effet Joule.
- 15 8. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le matériau de garnissage conducteur est choisi dans le groupe constitué par les éléments du groupe VIII de la classification périodique (numérotation CAS) et les alliages contenant au moins un desdits éléments, de préférence le garnissage est choisi dans le groupe constitué par au moins 80 % d'un ou de plusieurs  
20 desdits éléments du groupe VIII, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par le fer, le nickel, le cobalt, et les alliages contenant au moins 80 % d'un ou plusieurs de ces éléments, plus avantageusement encore le garnissage est choisi dans le groupe constitué par les aciers au carbone.
- 25 9. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel matériau possède à l'état dense une résistivité électrique à 20 °C qui est de préférence comprise entre  $50 \times 10^{-9}$  et  $2.000 \times 10^{-9}$  ohm-m, plus préférentiellement comprise entre  $60 \times 10^{-9}$  et  $500 \times 10^{-9}$  ohm-m, et plus préférentiellement encore comprise entre  $90 \times 10^{-9}$  et  $200 \times 10^{-9}$  ohm-m.
- 30 10. Réacteur selon la revendication 8 ou 9, dans lequel le garnissage est constitué d'éléments du matériau conducteur sous une forme choisie dans le

groupe constitué par les pailles, les fibres, les limailles, les frittés, les billes, les clous, les fils, les filaments, les laines, les tiges, les boulons, les écrous, les rondelles, les copeaux, les poudres, les grains, les granules et les plaques perforées.

5

11. Réacteur selon la revendication 10, dans lequel le matériau de garnissage est constitué au moins partiellement par des plaques perforées et le pourcentage surfacique des ouvertures dans la plaque est compris entre 5 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 %.

10

12. Réacteur selon la revendication 10, dans lequel le matériau de garnissage est de la laine d'acier doux.

15

13. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel le matériau de garnissage est préalablement traité pour en accroître au moins une des caractéristiques suivantes :

- la surface spécifique ;
- la pureté ; et
- l'activité chimique.

20

14. Réacteur selon la revendication 13, dans lequel le traitement préalable est un traitement à l'acide minéral et/ou un traitement thermique.

25

15. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel le garnissage conducteur est constitué de fibres ayant un diamètre caractéristique compris entre 25 micromètres et 5 mm, plus préférentiellement encore entre 40 micromètres et 2,5 mm, et plus préférentiellement encore 50 micromètres et 1 mm, ainsi qu'une longueur supérieure à 10 fois son diamètre caractéristique, plus préférentiellement supérieure à 20 fois son diamètre caractéristique et plus

30

préférentiellement encore supérieure à 50 fois son diamètre caractéristique.

16. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le garnissage conducteur définit un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de  $400 \text{ m}^2$  de surface exposée par  $\text{m}^3$  de la chambre de réaction, de préférence de plus de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , plus préférentiellement encore de plus de  $2.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

17. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le garnissage est constitué de billes et/ou de fils à base d'au moins un élément du groupe VIII ou d'au moins un oxyde métallique, de préférence à base de fer ou d'acier.

18. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel au moins un conduit d'alimentation en gaz à reformer est positionné perpendiculairement à la direction du flux électronique créé entre les électrodes.

19. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la chambre de réaction est de forme cylindrique et au moins un des conduits d'alimentation en mélange gazeux, constitué du gaz à reformer et/ou du gaz oxydant, est positionné tangentiellement à la paroi cylindrique de la chambre de réaction.

20. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel au moins une des sorties des gaz obtenus par reformage est positionnée dans la chambre de réaction à l'opposée de l'alimentation en gaz.

21. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la source électrique est constituée par un transformateur de courant dans le cas d'une alimentation électrique de type courant alternatif (AC) ou d'un redresseur de courant dans le cas d'une alimentation électrique de type courant continu (DC), laquelle source électrique est d'une puissance calculée selon les besoins énergétiques des réactions de reformage concernées et ladite source électrique

devant fournir une intensité de courant minimum calculée par l'équation suivante :

$$I_{\text{minimum}} = \lambda \cdot F \quad (10)$$

5

dans laquelle :  $I_{\text{minimum}}$  est le courant minimum à appliquer, exprimé en A ;

10

$\lambda$  est un paramètre qui dépend de la géométrie du réacteur, du type de garnissage, des conditions de fonctionnement et du gaz à reformer; et

F est le débit molaire du gaz à reformer, exprimé en mole de gaz à reformer / seconde,

15

le paramètre  $\lambda$  est établi expérimentalement en faisant varier le courant à l'aide d'une source à intensité variable (AC ou DC) et aussi en faisant varier le débit de gaz à reformer.

20

22. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le garnissage conducteur présente un indice de porosité compris entre 0,50 et 0,98, plus préférentiellement compris entre 0,55 et 0,95, et plus préférentiellement encore entre 0,60 et 0,90.

25

23. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel le temps de séjour des réactifs est de préférence supérieur à 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus préférentiellement encore supérieur à 3 secondes.

30

24. Réacteur selon la revendication 22 ou 23, dans lequel le garnissage est constitué d'une laine faite de fils d'acier mélangés avec des matériaux de forme sphérique tels des billes faites d'acier.

25. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans lequel la chambre de réaction contient, en plus du garnissage conducteur, des matériaux non conducteurs et/ou semi-conducteurs et/ou isolant électriquement, tels que les céramiques et l'alumine, ces derniers étant adéquatement disposés dans la  
5 chambre de réaction de manière à ajuster la résistance électrique globale du garnissage.

26. Réacteur selon la revendication 7, dans lequel au moins une électrode est de type perforée présentant un diamètre d'ouverture de plus de 25 micromètres,  
10 les trous étant préférentiellement réparties uniformément suivant une densité d'au plus 100 000 ouvertures par  $\text{cm}^2$  de surface d'électrode.

27. Réacteur selon la revendication 26, dans lequel les trous sont tels que la perte de charge due au passage du gaz au travers de l'électrode ou des électrodes  
15 n'excède pas 0,1 atmosphère.

28. Réacteur selon la revendication 26 ou 27, dans lequel les ouvertures sont réparties sur la surface de l'électrode perforée de façon à assurer une diffusion uniforme des gaz au travers de la chambre de réaction.

20

29. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans lequel la taille des ouvertures augmente dans le sens radial de l'électrode ou des électrodes perforée(s).

25 30. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, dans lequel une ou plusieurs des électrodes est telle que sa face exposée au garnissage est munie de protubérances et/ou de saillies, lesquelles sont de préférence de forme conique et plus préférentiellement encore sous forme d'aiguille.

30 31. Réacteur selon la revendication 30, dans lequel les protubérances et/ou les saillies sont telles que leur densité d'espacement correspond, dans un mode préférentiel, à plus de 0,5 unité par  $\text{cm}^2$  d'électrode.

32. Réacteur selon la revendication 30 ou 31, dans lequel la longueur des protubérances et/ou des saillies peut varier entre 0,001 et 0,1 fois le la longueur du garnissage de la chambre de réaction, et la largeur de ces protubérances et/ou de ces saillies peut varier entre 0,001 et 0,1 fois le diamètre du disque de l'électrode.

33. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, dans lequel les saillies sont de forme conique.

10

34. Réacteur selon la revendication 33, dans lequel le rapport hauteur du cône sur diamètre du cône est d'au moins 1, de préférence ce rapport est supérieur à 5 et plus préférentiellement encore ledit rapport est supérieur à 10.

35. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dimensionné de façon à constituer un réacteur de type compact.

36. Procédé électrique pour le reformage de gaz consistant à faire réagir le gaz à reformer en présence d'au moins un gaz oxydant, dans un réacteur électrique de reformage selon l'une quelconque des revendications 1 à 35.

20

37. Procédé électrique selon la revendication 36, comprenant au moins les étapes suivantes de :

a) préparation, à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur de reformage, d'un mélange du gaz à reformer et du gaz oxydant ;

25

b) mise en contact du mélange obtenu dans l'étape a) avec le garnissage de la chambre de réaction, de préférence par passage dans une électrode creuse ;

c) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;

30

d) chauffage du garnissage dudit réacteur par le flux électronique à une température permettant la transformation catalytique dudit mélange gazeux ;

et

e) récupération du mélange de gaz issu du reformage, de préférence par passage dans une autre électrode creuse.

38. Procédé électrique selon la revendication 37, dans lequel les étapes c) et d) sont réalisées avant l'étape b).

39. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 38, dans lequel le garnissage de la chambre de réaction est préchauffée avant l'alimentation en gaz à reformer et en gaz oxydant, à une température comprise entre 300 °C et 1.500 °C, sous atmosphère inerte tel que l'azote, par la réalisation préalable de l'étape c).

40. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans lequel le gaz à reformer est constitué d'au moins un des composés du groupe constitué par les hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, éventuellement substitués notamment par les groupements suivants : alcool, acide carboxylique, cétone, époxy, éther, peroxyde, amino, nitro, cyanure, diazo, azoture, oxime, et halogénures tels que fluoro, bromo, chloro, et iodo, lesquels hydrocarbures étant ramifiés, non ramifiés, linéaires, cycliques, saturés, insaturés, aliphatiques, benzéniques et aromatiques, et présentant de préférence un point d'ébullition inférieur à 200 °C, plus préférentiellement un point d'ébullition inférieur à 150 °C, et plus préférentiellement encore un point d'ébullition inférieur à 100 °C.

41. Procédé électrique selon la revendication 40, dans lequel les hydrocarbures sont choisis dans le groupe constitué par les composés : méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, undécane, dodécane, chacun de ces composés étant linéaire ou ramifié, y compris les mélanges d'au moins deux de ces composés.

42. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans lequel le gaz à reformer est un gaz naturel.

43. Procédé électrique selon la revendication 42, dans lequel le gaz à reformer est un gaz naturel contenant initialement du soufre et ayant déjà subi au préalable un traitement pour enlever le soufre, de préférence de manière à  
5 réduire avantageusement la teneur en soufre en deçà de 0,4 %, plus avantageusement en deçà de 0,1 %, et plus avantageusement encore en deçà de 0,01 %, les pourcentages étant exprimés en volume.

44. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 43,  
10 dans lequel une partie ou la totalité du garnissage réagit avec le soufre présent dans le gaz à reformer et la partie du garnissage ainsi utilisée est nommée garnissage sacrificiel.

45. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 44,  
15 dans lequel le gaz à reformer est un biogaz, provenant notamment de la fermentation de diverses matières organiques, lequel biogaz est constitué préférentiellement de 35 à 70 % de méthane, de 35 à 60 % de gaz carbonique, de 0 à 3 % d'hydrogène, de 0 à 1 % d'oxygène, de 0 à 3 % d'azote, de 0 à 5 % de gaz divers (hydrogène sulfuré, ammoniac, etc.) et de vapeur d'eau.

20 46. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 45, dans lequel le gaz à reformer est un gaz naturel constitué de 70 à 99 % de méthane, accompagné de 0 à 10 % d'éthylène, de 0 à 25 % d'éthane, de 0 à 10 % de propane, de 0 à 8 % de butane, de 0 à 5 % d'hydrogène, de 0 à 2 % de  
25 monoxyde de carbone, de 0 à 2 % d'oxygène, de 0 à 15 % d'azote, de 0 à 10 % de dioxyde de carbone, de 0 à 2 % d'eau, de 0 à 3 % d'un ou plusieurs hydrocarbures de C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub> et des traces d'autres gaz.

47. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 46,  
30 dans lequel le gaz oxydant est constitué d'au moins un gaz choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'eau, l'oxygène, les oxydes d'azote tel que NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et par les mélanges



d'au moins deux de ces composants, de préférence les mélanges de dioxyde de carbone et d'eau.

48. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 47, dans lequel le gaz à reformer est constitué d'au moins un des composés du groupe constitué par les composés organiques de structure moléculaire dont les éléments constitutifs sont le carbone et l'hydrogène, ainsi qu'un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote, pouvant comprendre avantageusement un ou plusieurs groupements fonctionnels choisis dans le groupe constitué par les alcools, les éthers, les éther-oxydes, les phénols, les aldéhydes, les cétones, les acides, les amines, les amides, les nitriles, les esters, les oxydes, les oximes et présentant de préférence un point d'ébullition inférieur à 200 °C, plus préférentiellement un point d'ébullition inférieur à 150 °C, et plus préférentiellement encore un point d'ébullition inférieur à 100 °C.

49. Procédé selon la revendications 48, dans lequel les composés organiques sont du méthanol et/ou de l'éthanol.

50. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 49, dans lequel le gaz à reformer peut également contenir un ou plusieurs des gaz du groupe constitué par l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, et les gaz inertes du groupe VIIIA de la classification périodique (numérotation CAS), ou les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 ou 50, dans lequel le mélange de gaz alimenté dans la chambre de réaction contient moins de 5 % en volume d'oxygène.

52. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 51 dans lequel le mélange du gaz à reformer et du gaz oxydant est constitué de 25 à 60 % de méthane, de 0 à 75 % de vapeur d'eau et de 0 à 75 % de dioxyde de

carbone, de préférence de 30 à 60 % de méthane, de 15 à 60 % de vapeur d'eau, et de 10 à 60 % de dioxyde de carbone, et plus préférentiellement encore de 35 à 50 % de méthane et de 20 à 60 % de vapeur d'eau et de 10 à 50 % de dioxyde de carbone.

5

53. Procédé électrique selon la revendication 52, dans lequel le mélange de gaz à reformer et de gaz oxydant est constitué, dans un mode préférentiel, d'environ 39,0 % de méthane, et le gaz oxydant est constitué d'environ 49,0 % de vapeur d'eau et d'environ 12,0 % de dioxyde de carbone.

10

54. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 53, dans lequel le rapport molaire atomique carbone/oxygène dans le mélange de gaz alimenté dans la chambre de réaction est compris entre 0,2 et 1,0, de préférence ce rapport est compris entre 0,5 et 1,0, et plus préférentiellement encore ledit rapport est compris entre 0,65 et 1,0.

15

55. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 54, dans lequel l'étape c) est réalisée par utilisation d'un courant alternatif (AC) ou continu (DC) modulé en fonction du niveau de température à maintenir dans le réacteur, de préférence en continu en évitant les arrêts et en appliquant que des changements modérés à l'intensité du courant.

20

56. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 55, dans lequel les étapes b), c) et d) sont réalisées à un niveau de température se situant entre 300 et 1.500°C, de préférence dans une gamme se situant entre 600 et 1.000°C, et plus préférentiellement encore dans une gamme se situant entre 700 et 900 °C.

25

57. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 56, dans lequel les étapes b), c) et d) sont réalisées à une pression dans la chambre de réaction qui est supérieure à 0,001 atmosphère et qui est de préférence

30

comprise entre 0,1 et 50 atmosphères, et qui est plus préférentiellement encore comprise entre 0,5 et 20 atmosphères.

5 58. Procédé électrique selon la revendication 57, dans lequel le profil de pression est maintenue constant dans la chambre de réaction pendant le reformage.

10 59. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 58, réalisé en continu.

60. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 59, dans lequel la réaction de reformage est catalysée par des micro-arcs sautant entre les particules du garnissage ou par des sites activés à la surface des particules de garnissage par l'accumulation de charges et/ou par le passage de  
15 courant électrique.

61. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 58, réalisé en discontinu par période d'au moins 30 minutes.

20 62. Procédé électrique selon la revendication 61, dans lequel le garnissage est remplacé entre deux périodes de mise en œuvre.

63. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 62, dans lequel le garnissage conducteur présente un indice de porosité compris  
25 entre 0,50 et 0,98, plus préférentiellement compris entre 0,55 et 0,95, et plus avantageusement encore entre 0,60 et 0,90.

64. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 63, dans lequel le temps de séjour des réactifs est de préférence supérieur à  
30 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus préférentiellement encore supérieur à 3 secondes.

65. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 64, dans lequel pour au moins une des électrodes, les perforations sont réparties uniformément avec une densité correspondant à au plus 100.000 ouvertures par  $\text{cm}^2$  de surface d'électrode et lesdites ouvertures sont telles que la perte de charge due au passage du gaz au travers de l'électrode ou des électrodes n'excède pas 0,1 atmosphère.

66. Procédé électrique pour le reformage d'hydrocarbures et/ou de composés organiques, consistant à faire réagir ces derniers en présence d'un gaz oxydant (de préférence en présence de vapeur d'eau et/ou de gaz carbonique et/ou autres gaz), dans une chambre de réaction contenant :

1) un garnissage conducteur à base de métaux définissant un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de  $400 \text{ m}^2$  de surface exposée par  $\text{m}^3$  de la chambre de réaction, ce garnissage servant à la fois de médium de chauffage et de milieu de catalyse ; et

2) deux électrodes métalliques constituées chacune d'une tubulure et d'un disque creux perforé en contact avec le garnissage pour réaliser l'alimentation du courant électrique requis pour le chauffage de ce garnissage par effet Joule et pour aider à la catalyse par mouvements d'électrons ;

comprenant les étapes suivantes :

a) mélange des hydrocarbures et/ou les composés organiques et le gaz oxydant ;  
b) introduction du mélange de l'étape a) dans la chambre de réaction par injection dans une des électrodes ;  
c) mise en contact du mélange de l'étape a) avec le garnissage ;  
d) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;  
e) chauffage du garnissage par le flux électronique et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse, par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et

f) évacuation et récupération du gaz du réacteur par passage dans l'autre électrode.

67. Procédé électrique selon la revendication 66 pour le reformage du méthane, consistant à faire réagir ce dernier en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, dans une chambre de réaction d'un volume disponible de 322 cm<sup>3</sup> contenant :

- 1) un garnissage conducteur constitué de 50 g de laine d'acier définissant un milieu poreux, lequel milieu est constitué d'une alternance de couches de ladite laine d'acier compactées d'approximativement 1 cm chacune ; et
- 2) deux électrodes métalliques fabriquées en acier au carbone constituées chacune d'une tubulure d'une longueur d'environ 30,48 cm et d'un disque creux d'un diamètre d'environ 6,35 cm, lequel disque est perforé, muni de saillies de manière à assurer un bon contact avec le garnissage ;

comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange des réactifs gazeux, lesquels sont le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, suivant des concentrations respectives d'environ 39 %, 12 % et 49,0 % ;
- b) introduction du mélange de l'étape a) dans la chambre de réaction par injection dans l'électrode d'entrée ;
- c) mise en contact du mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
- d) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction, lequel flux est obtenu par un courant électrique continu d'une intensité d'environ 150 ampères ;
- e) chauffage du garnissage par le flux électronique à une température d'environ 780 °C et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse, par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
- f) évacuation et récupération de gaz du réacteur par passage dans l'électrode de sortie, lequel gaz est constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'oxygène, de méthane et de dioxyde de carbone, suivant des concentrations

respectives d'environ 69 %, 28 %, 0,4 %, 1,7 % et 0,9 %, établies sur une base anhydre et normalisée.

68. Procédé électrique pour le reformage d'hydrocarbures et/ou de composés organiques, consistant à faire réagir ces derniers en présence d'un gaz oxydant (de préférence en présence de vapeur d'eau et/ou de gaz carbonique et/ou autres gaz), dans une chambre de réaction contenant :

1) un garnissage conducteur à base de métaux définissant un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de 400 m<sup>2</sup> de surface exposée par m<sup>3</sup> de la chambre de réaction, ce garnissage servant à la fois de médium de chauffage et de milieu de catalyse ; et

2) deux électrodes métalliques constituées chacune d'un disque plein en contact avec le garnissage pour réaliser l'alimentation du courant électrique requis pour le chauffage de ce garnissage par effet Joule et pour aider à la catalyse par mouvements d'électrons ;

comprenant les étapes suivantes :

a) de mélange les hydrocarbures et/ou les composés organiques et le gaz oxydant ;

b) d'introduction dans la chambre de réaction du mélange de l'étape a) par injection au niveau des ouvertures radiales ou tangentielles de la chambre de réaction ;

c) de mise en contact du mélange de l'étape a) avec le garnissage ;

d) d'application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction ;

e) de chauffage du garnissage par le flux électronique et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et

f) d'évacuation et de récupération de gaz du réacteur par écoulement axial, tangentiel ou radial à l'aide d'ouvertures axiales, radiales ou tangentielles.

69. Procédé électrique selon la revendication 68 pour le reformage du méthane, consistant à faire réagir ce dernier en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, dans une chambre de réaction d'un volume disponible de 26,5 litres contenant :

- 5        1) un garnissage conducteur constitué de filaments d'acier définissant un milieu poreux, lequel milieu est constitué desdits filaments dont chacun est d'une longueur d'environ 1 cm et d'un diamètre d'environ 0,5 mm ; et
  - 2) deux électrodes métalliques fabriquées en acier au carbone constituées chacune d'une tige d'une longueur d'environ 50 cm et d'un disque d'un
  - 10      diamètre d'environ 15 cm, lequel disque est muni de saillis de manière à assurer un bon contact avec le garnissage ;
- comprenant les étapes suivantes :
- a) mélange des réactifs gazeux, lesquels sont le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, suivant des concentrations respectives d'environ
  - 15      39 %, 12 % et 49,0 % ;
  - b) introduction dans la chambre de réaction du mélange de l'étape a) par injection au niveau des ouvertures radiales d'entrée et/ou tangentielles de la chambre de réaction, lesquelles sont situées au début de la chambre de réaction ;
  - 20      c) mise en contact du mélange de l'étape a) avec le garnissage ;
  - d) application d'un flux électronique pour la mise sous tension des électrodes de la chambre de réaction, lequel flux est obtenu par un courant électrique continu d'une intensité d'environ 500 ampères ;
  - e) chauffage de garnissage par le flux électronique à une température
  - 25      d'environ 780 °C et production d'un mouvement d'électrons permettant d'aider à la catalyse, par l'alimentation d'un courant électrique par les deux électrodes, ce courant étant tel qu'il passe directement dans le garnissage ; et
  - f) évacuation et récupération du gaz du réacteur par passage dans les ouvertures radiales de sortie, lesquelles sont situées à la fin de la chambre de
  - 30      réaction, et lequel gaz est constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'oxygène, de méthane et de dioxyde de carbone, suivant des concentrations

respectives d'environ 69 %, 28 %, 0,4 %, 1,7 % et 0,9 %, établies sur une base anhydre et normalisée.

70. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 66 à 69,  
5 dans lequel le temps de séjour des réactifs est de préférence supérieur à 0,1 seconde, plus préférentiellement supérieur à 1 seconde, et plus préférentiellement encore supérieur à 3 secondes.

71. Utilisation d'un ou plusieurs réacteurs électriques selon l'une quelconque  
10 des revendications 1 à 35 pour :

- (i) la production de gaz de synthèse servant notamment à la fabrication de méthanol, et préférentiellement pour les implantations présentant une consommation électrique de 1 à 5 MW ;
- (ii) la valorisation en énergie et/ou en produits chimiques du biogaz  
15 généré par les lieux d'enfouissement sanitaire ;
- (iii) la production d'hydrogène pour des applications de combustibles reliés au transport routier, à titre d'exemple pour alimenter les automobiles et les autobus ; et
- (iv) la production d'hydrogène pour des applications dites portables  
20 ou stationnaires, à titre d'exemple pour l'alimentation des piles à combustible destinées aux résidences et aux véhicules routiers.

72. Procédé électrique selon l'une quelconque des revendications 36 à 70 servant pour :

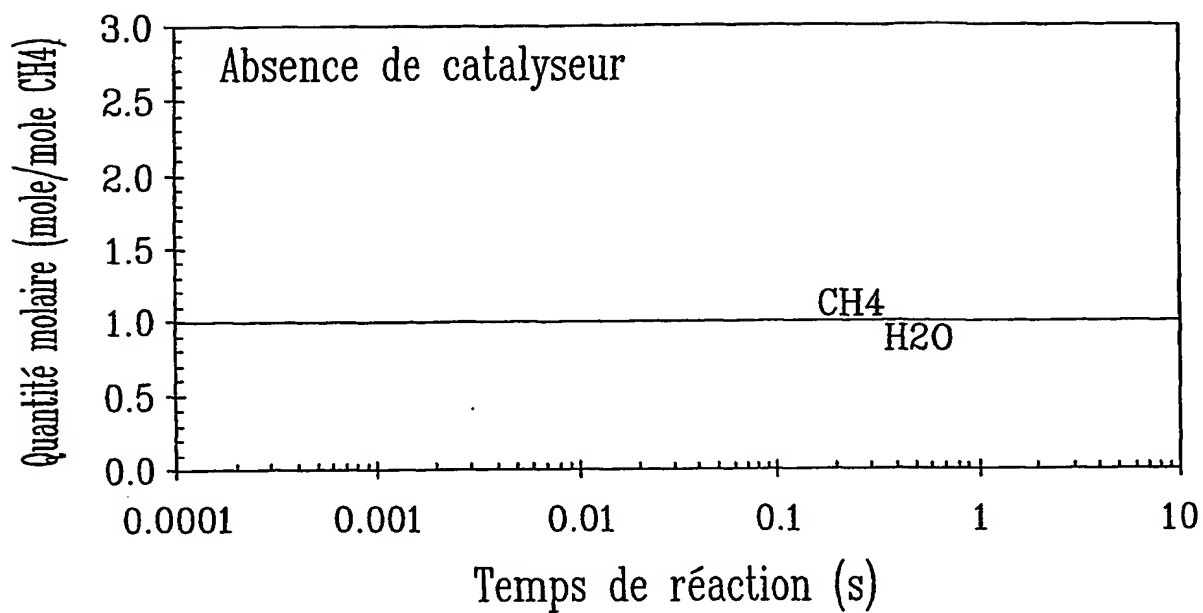
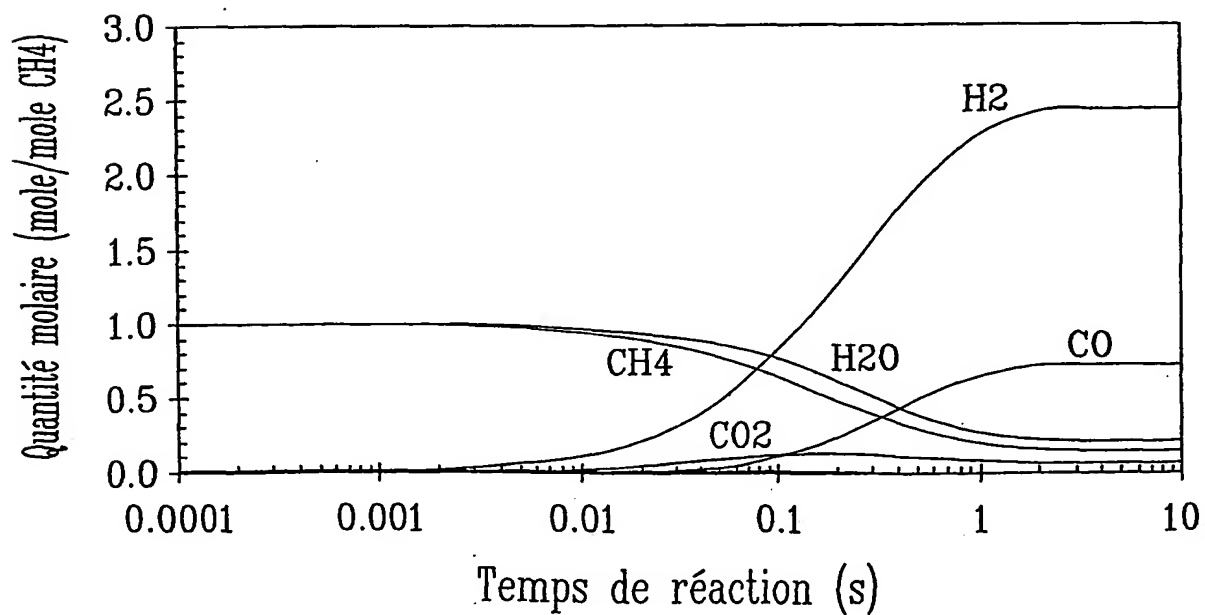
- (i) la production de gaz de synthèse servant notamment à la fabrication de méthanol, et préférentiellement pour les implantations présentant une consommation électrique de 1 à 5 MW ;
- (ii) la valorisation en énergie et/ou en produits chimiques du biogaz  
25 généré par les lieux d'enfouissement sanitaire ;
- (iii) la production d'hydrogène pour des applications de combustibles reliés au transport routier, à titre d'exemple pour l'alimentation des automobiles et des autobus ; et  
30



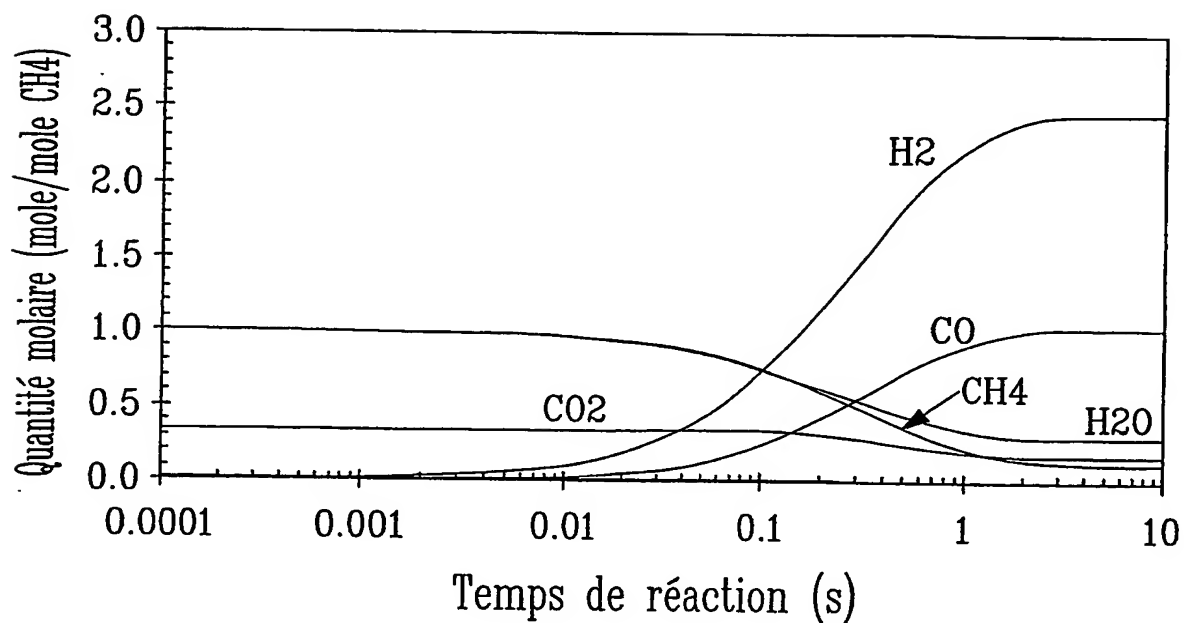
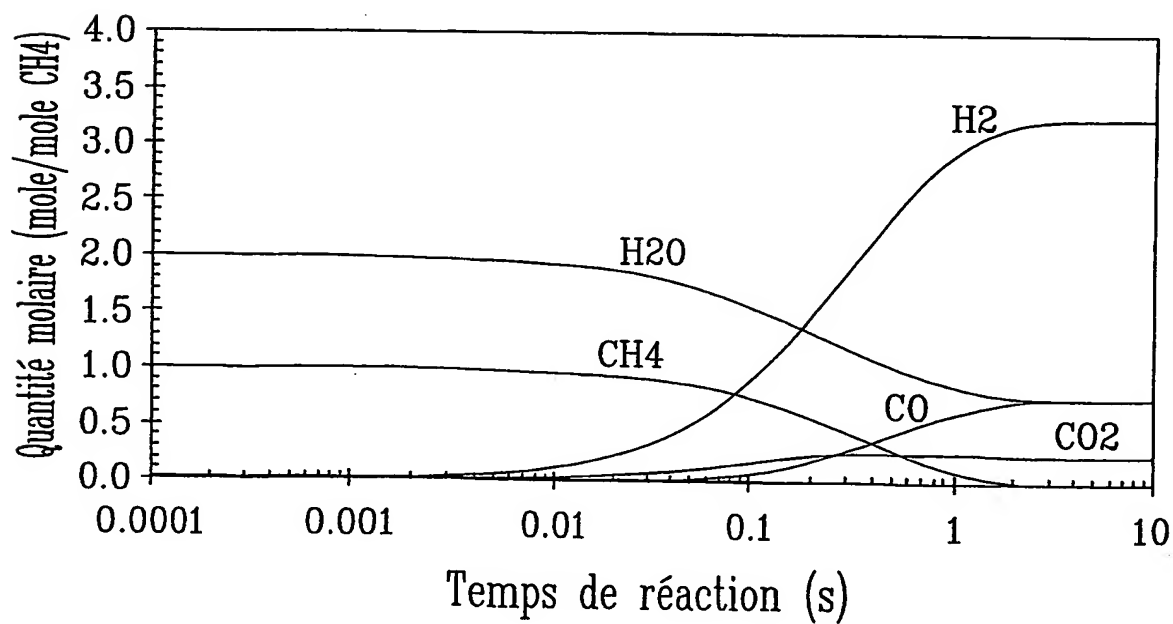
(iv) la production d'hydrogène pour des applications dites portables ou stationnaires, à titre d'exemple pour l'alimentation des piles à combustible destinées aux résidences et aux véhicules routiers.

- 5     73.     Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 70 pour la désulfuration des gaz contenant du soufre.

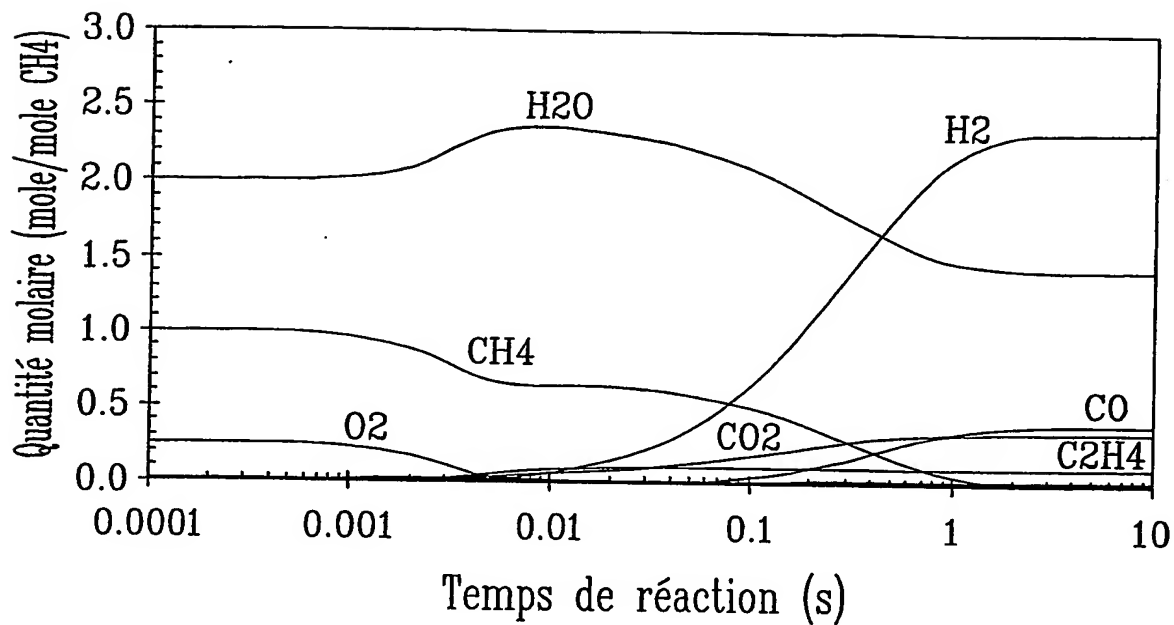
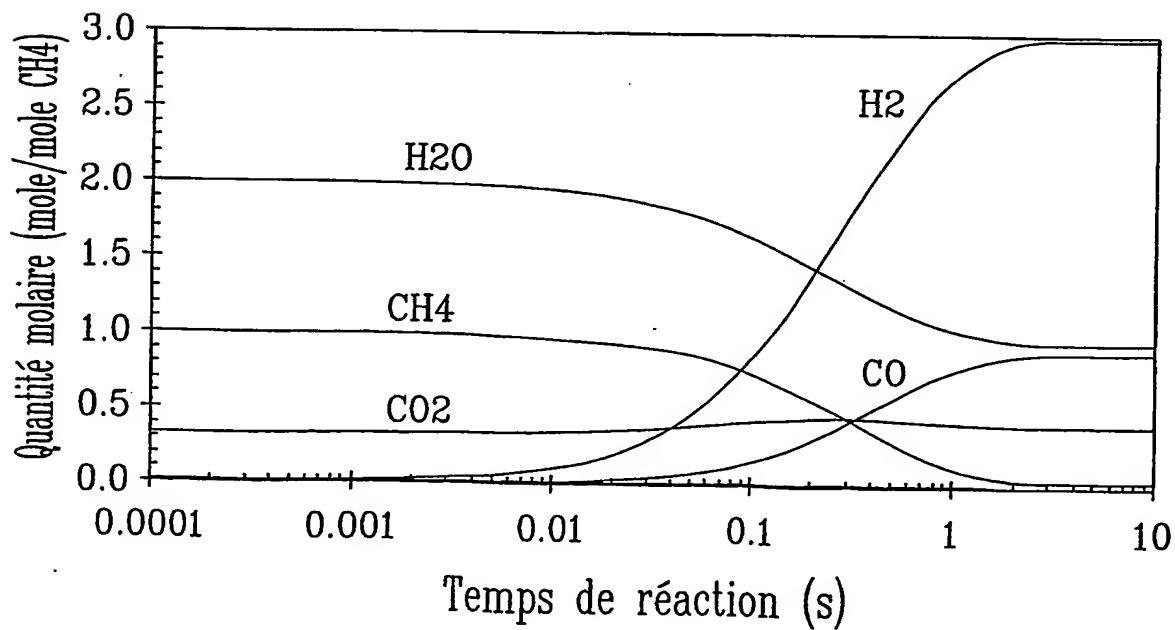
1/12

Figure 1aFigure 1b

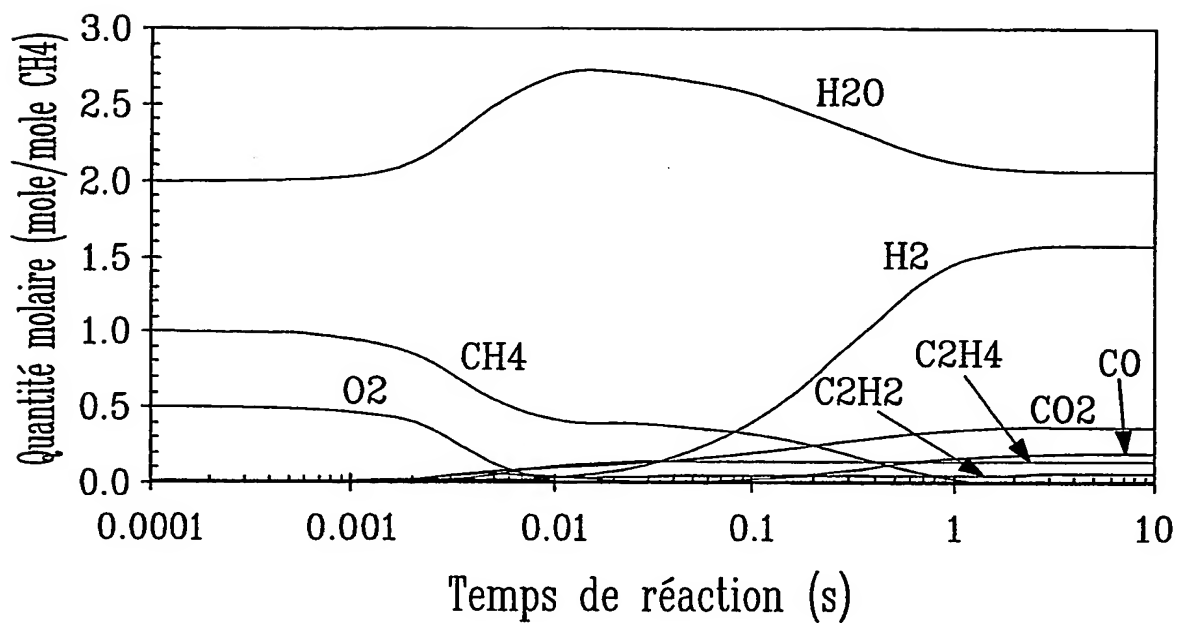
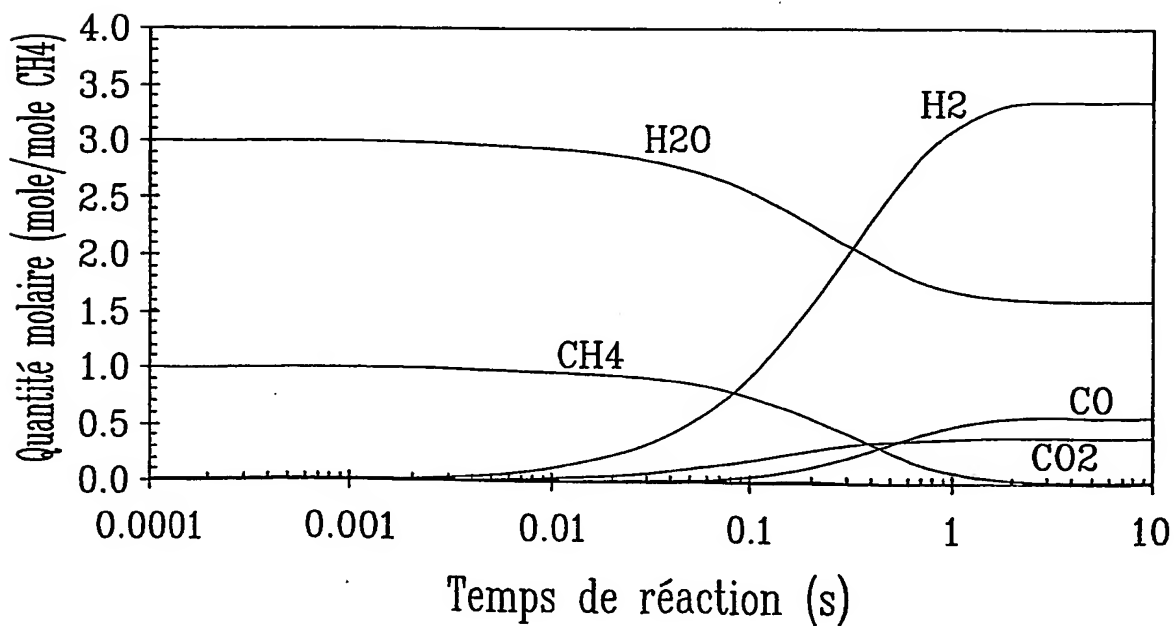
2/12

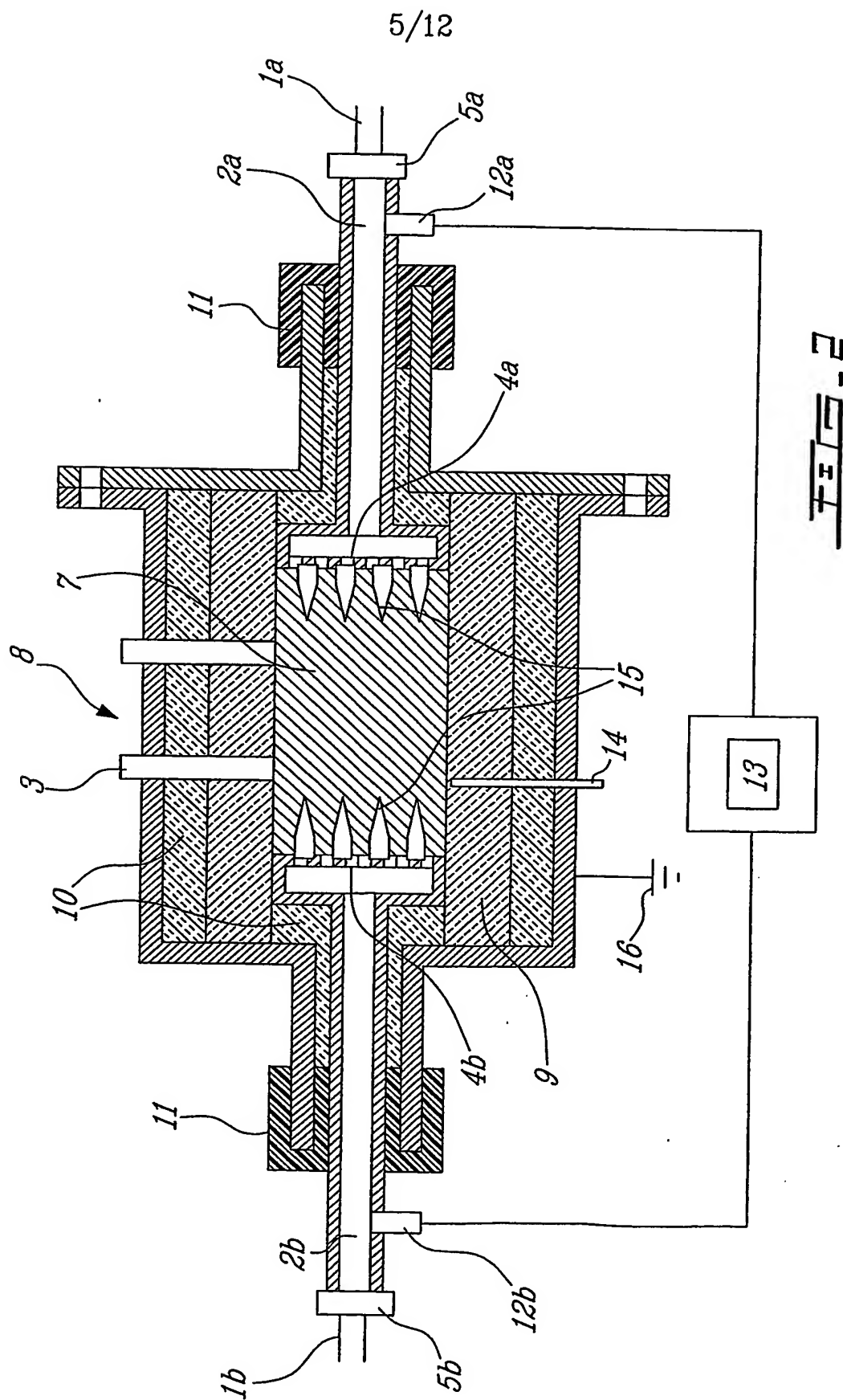
FIG. 1cFIG. 1d

3/12

Fig. 1EFig. 1F

4/12

FIG - 1bFIG - 1h



6/12

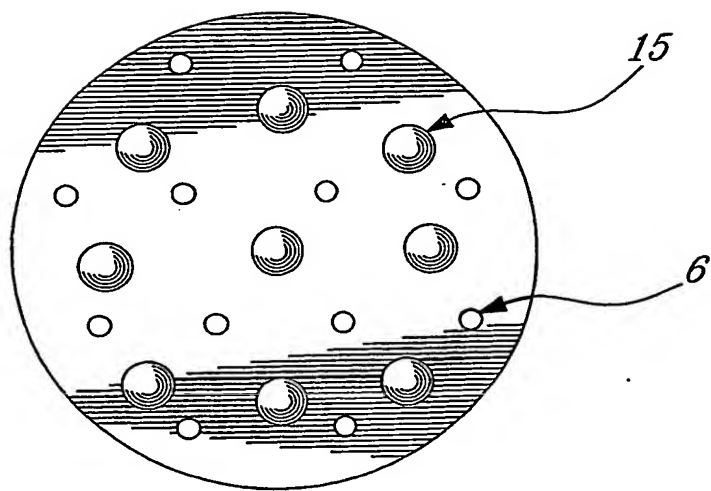
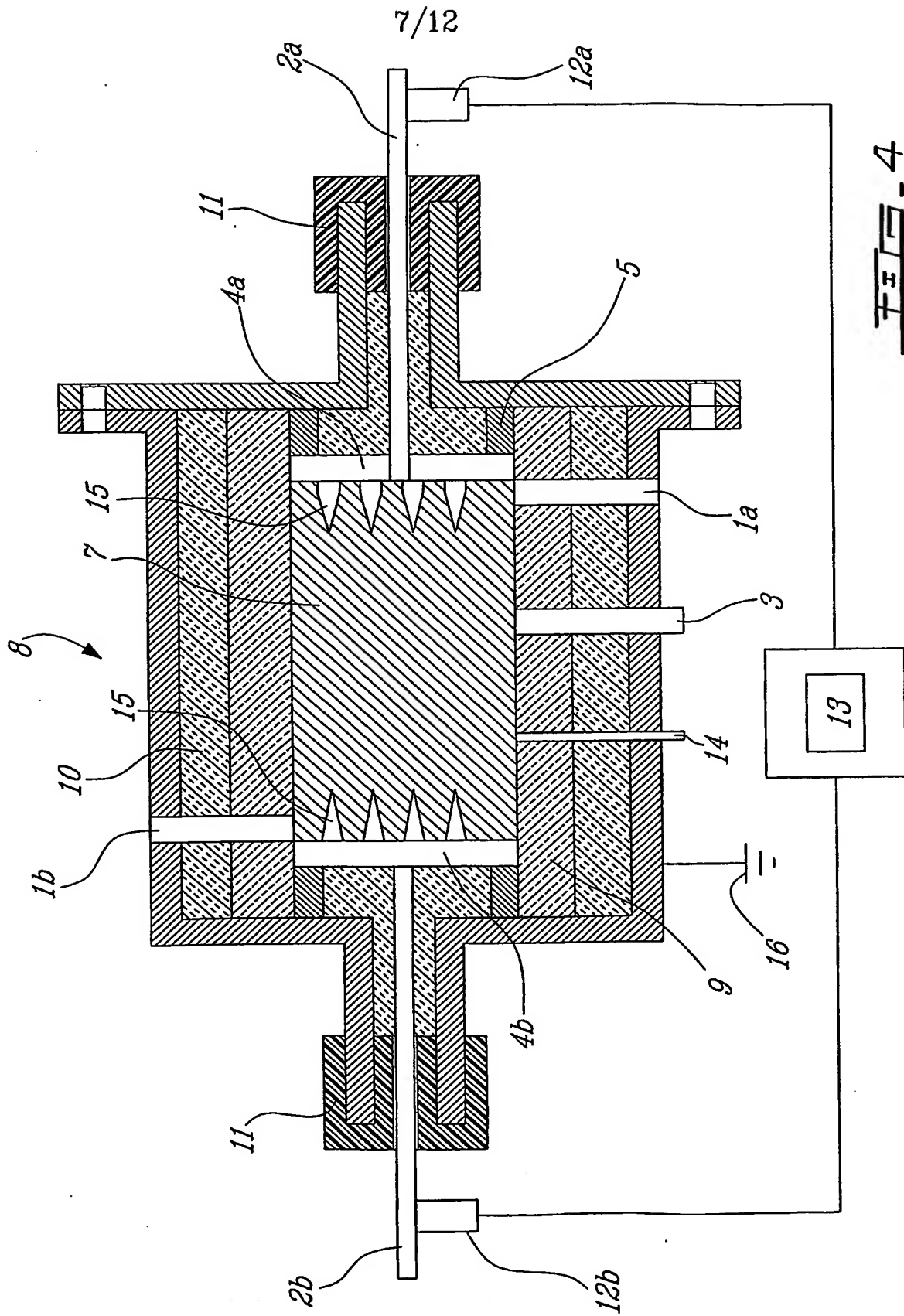
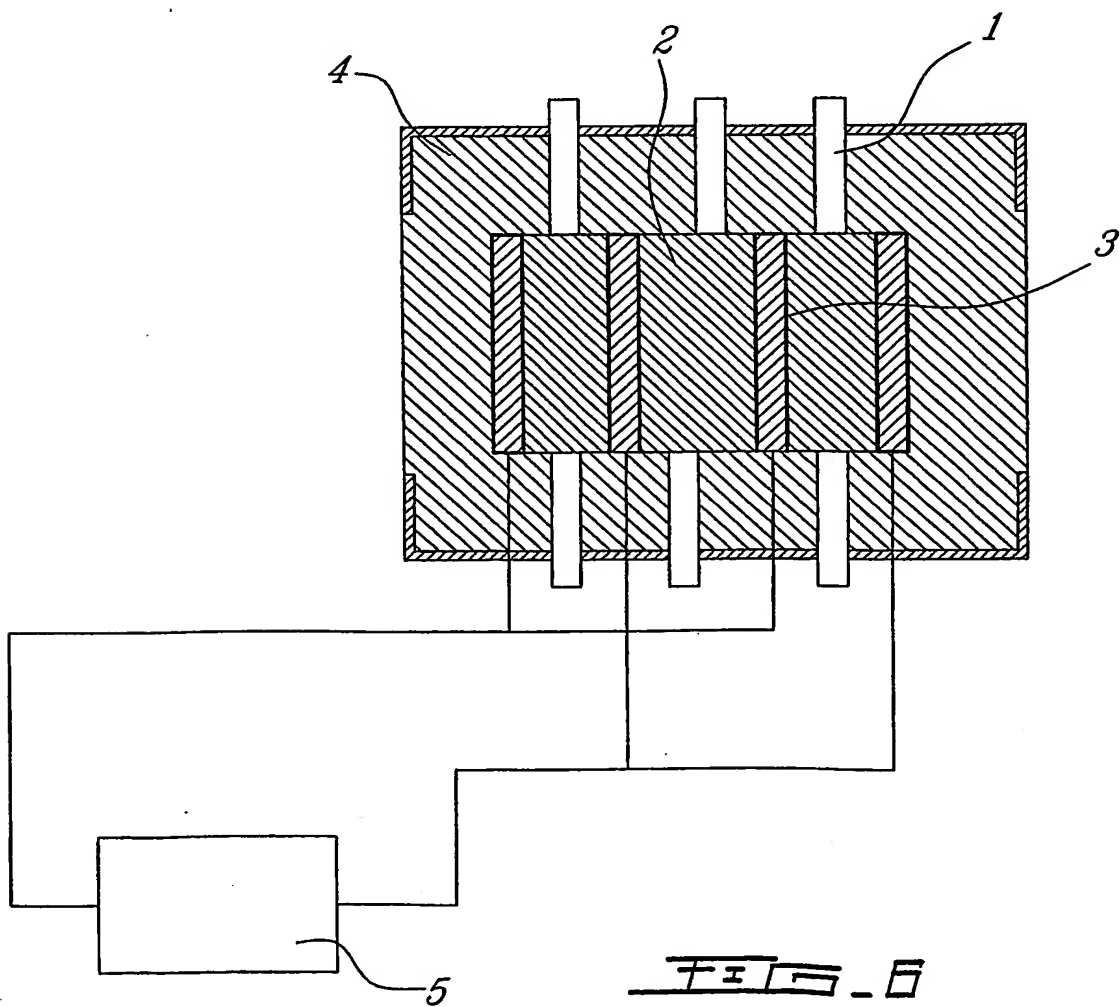
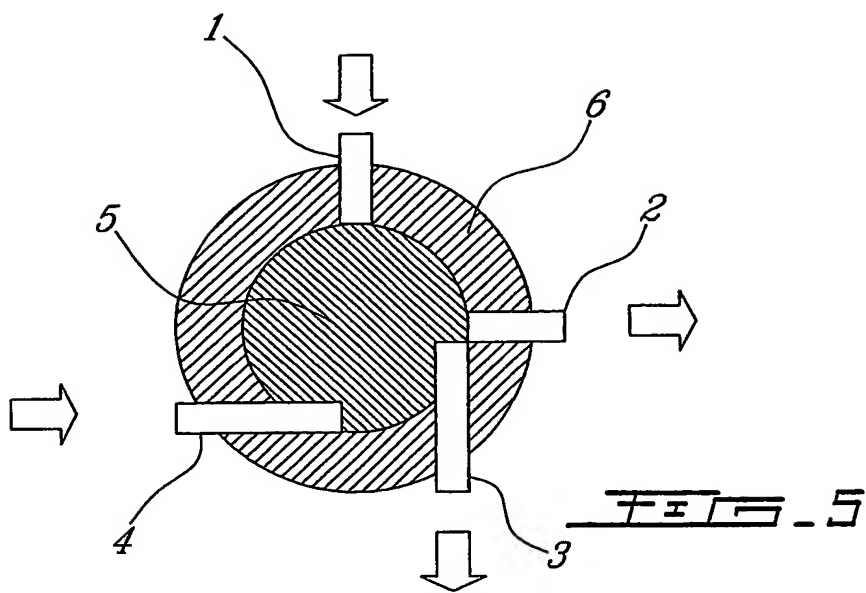


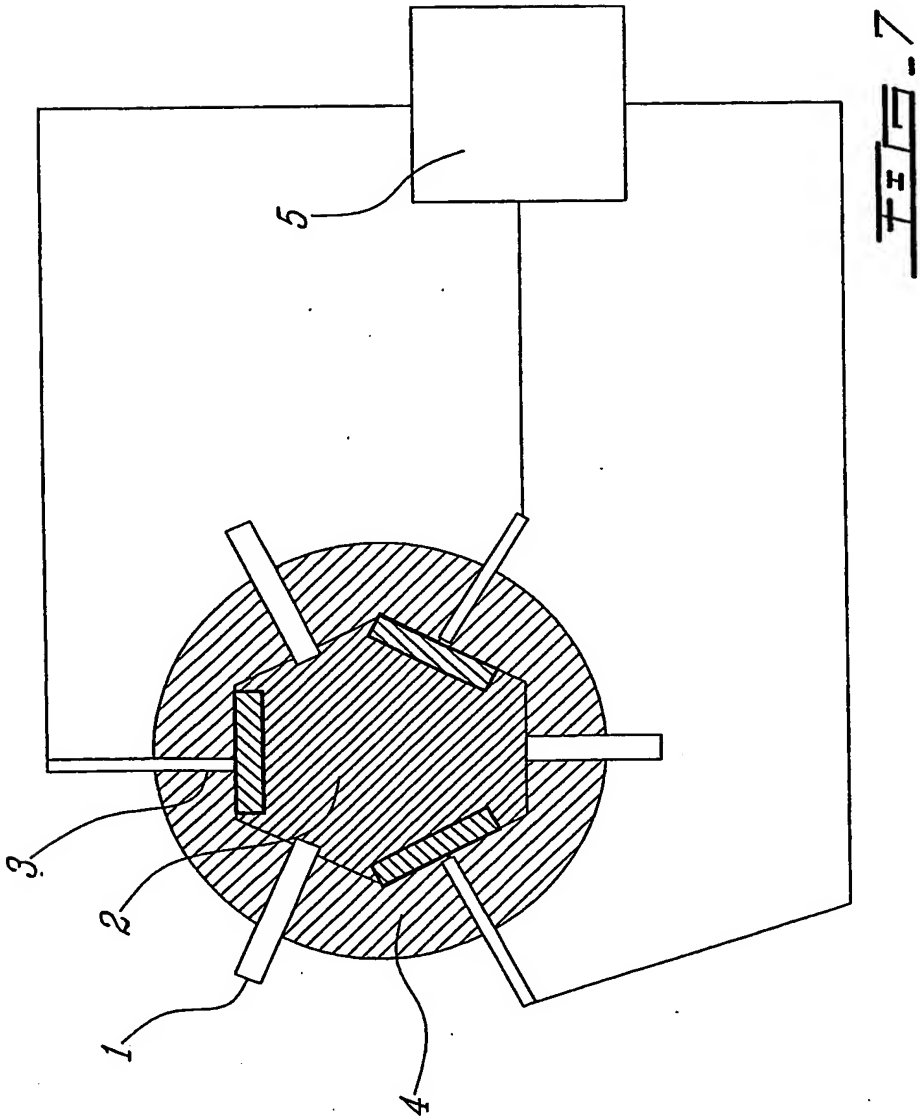
FIG. 3

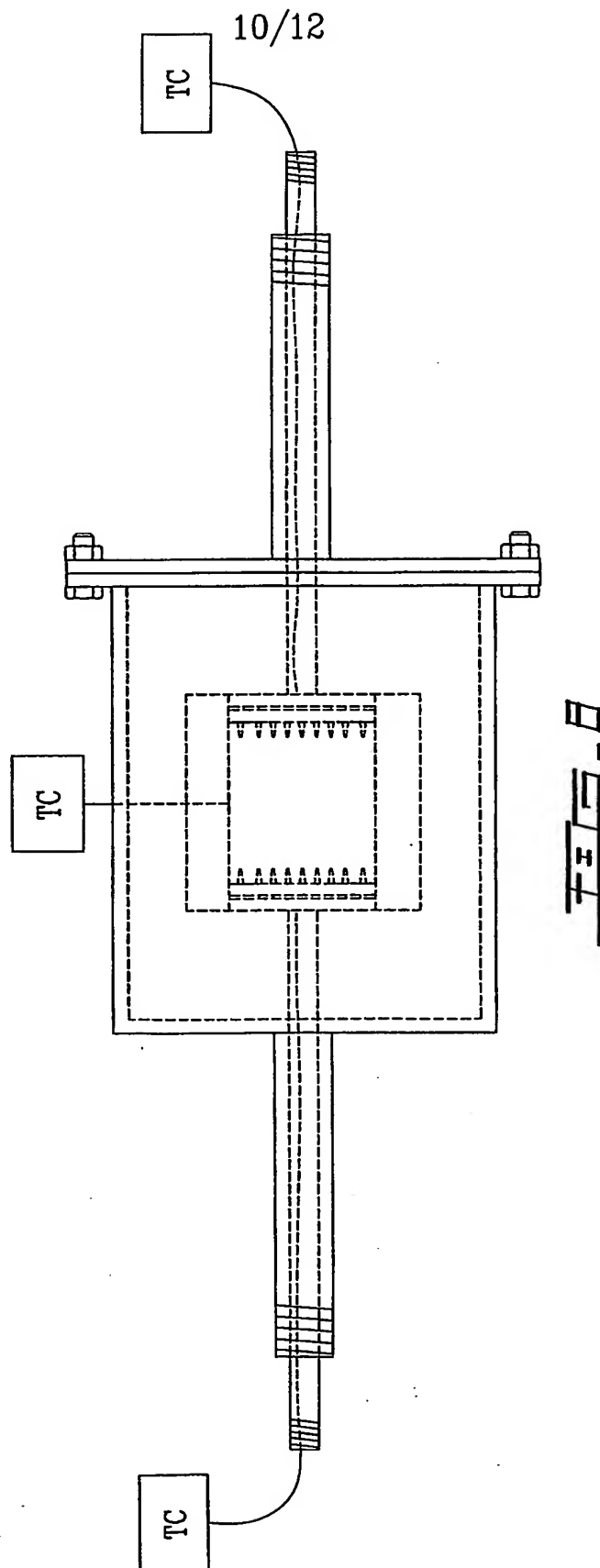




8/12







11/12

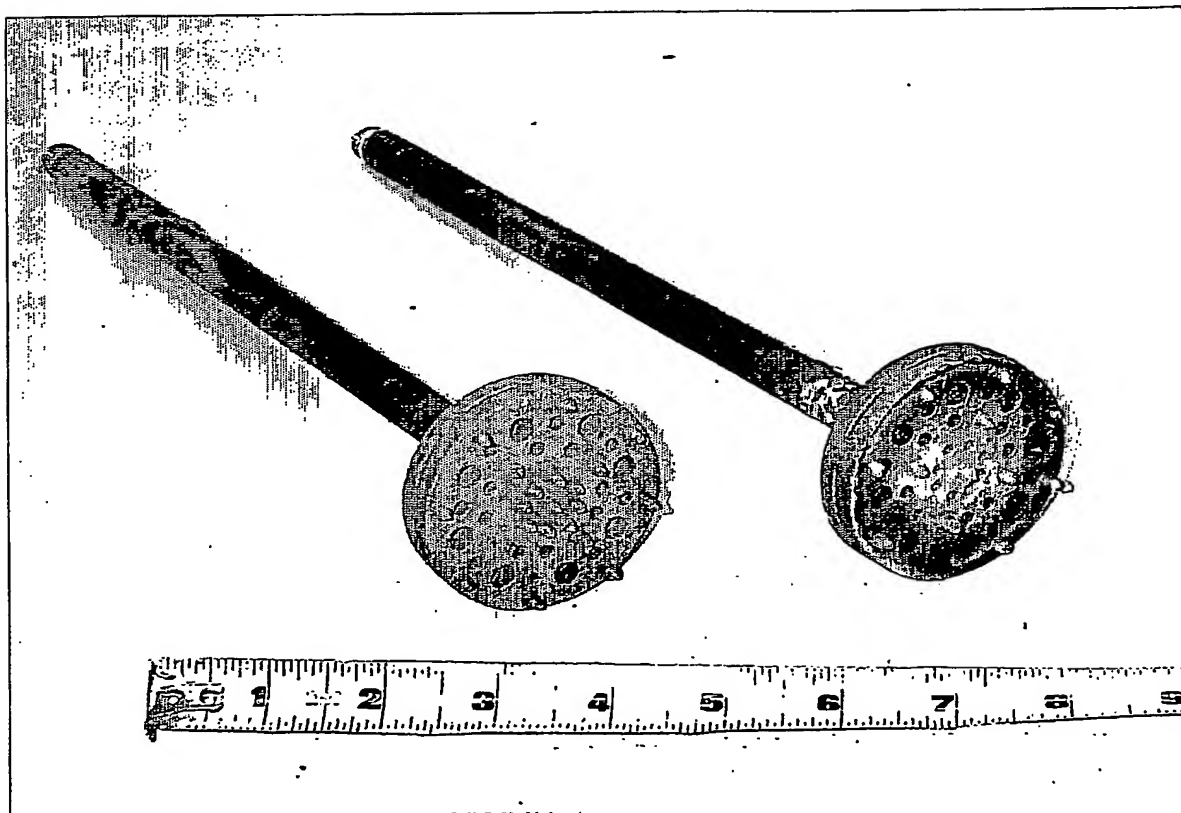
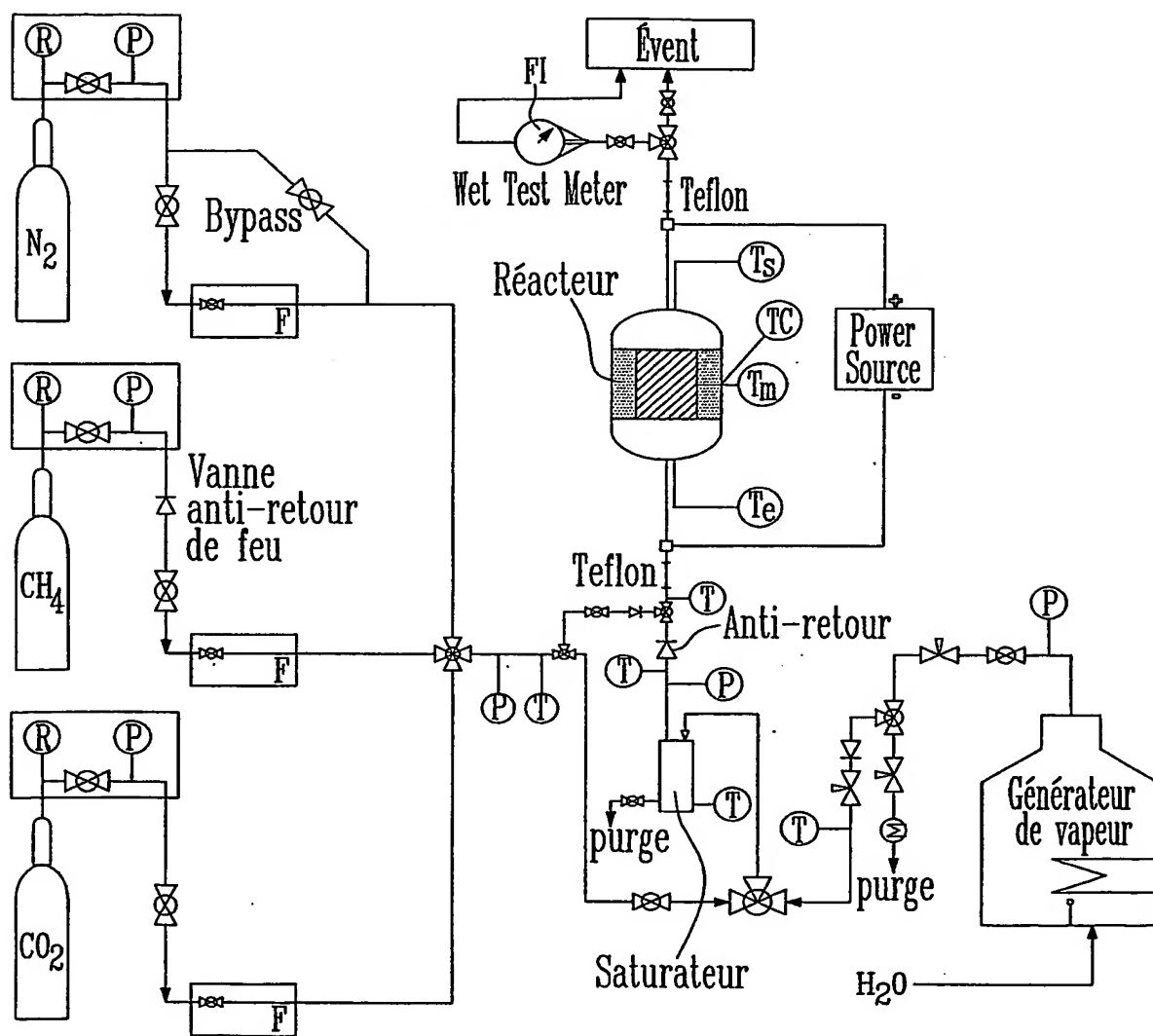


FIG. 9

12/12

FIG. 10

PCT/08/01689

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	B01J8/02	B01J19/08	B01J19/24	C01B3/34	C01B3/38
-------	----------	-----------	-----------	----------	----------

CIB 7 B01J C01B

EPO-Internal, WPI Data

X	KRAUS M ET AL: "CO2 REFORMING OF METHANE BY THE COMBINATION OF DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGES AND CATALYSIS" PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 3, no. 3, 1 février 2001 (2001-02-01), pages 294-300, XP001036345 ISSN: 1463-9076 page 2, colonne 1 - colonne 2; figures	1,2,6, 8-10, 36-38, 40-42, 47,50
A		66,68, 71,73

**Y** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

"T"	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&"	document qui fait partie de la même famille de brevets

10/03/2004

Lapeyrere, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/03/01689

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 757 499 A (ETIEVANT CLAUDE) 26 juin 1998 (1998-06-26) cité dans la demande abrégé; revendications; figures page 10, ligne 22 - ligne 25 page 12, ligne 1 - ligne 7	1, 36, 66, 68, 71, 73
P, A	WO 03/027005 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY ; COHN DANIEL R (US); ALEXEEV NIKOLAI (U) 3 avril 2003 (2003-04-03) abrégé; revendications; figures page 3, ligne 14 - ligne 21	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	US 6 159 432 A (LIU CHANG-JUN ET AL) 12 décembre 2000 (2000-12-12) abrégé; revendications; figures colonne 1, ligne 29 - ligne 31 colonne 11, ligne 14 - ligne 19 colonne 11, ligne 32 - ligne 35 colonne 11, ligne 51 - ligne 59	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	FRIDMAN A ET AL: "Gliding arc gas discharge" PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 25, no. 2, avril 1998 (1998-04), pages 211-231, XP004155461 ISSN: 0360-1285 cité dans la demande le document en entier	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	US 5 752 157 A (YAMASHITA TAKESHI ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) abrégé; figures colonne 3, ligne 1 - ligne 2 colonne 3, ligne 57 - ligne 67 colonne 4, ligne 1 - ligne 12	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	LESUEUR H ET AL: "ELECTRICALLY ASSISTED PARTIAL OXIDATION OF METHANE" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 19, no. 2, 1 février 1994 (1994-02-01), pages 139-144, XP000417226 ISSN: 0360-3199 cité dans la demande le document en entier	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/01/01689

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2757499	A	26-06-1998	FR 2757499 A1	26-06-1998
			AU 5668798 A	17-07-1998
			BR 9714172 A	29-02-2000
			CA 2275951 A1	02-07-1998
			CN 1245474 A	23-02-2000
			EP 0952957 A1	03-11-1999
			WO 9828223 A1	02-07-1998
			IL 130596 A	12-02-2003
			JP 2001506961 T	29-05-2001
			NO 993115 A	23-08-1999
			US 6245309 B1	12-06-2001
WO 03027005	A	03-04-2003	US 2002012618 A1	31-01-2002
			WO 03027005 A1	03-04-2003
US 6159432	A	12-12-2000	US 2002074221 A1	20-06-2002
			AU 6242398 A	18-08-1998
			CA 2278419 A1	30-07-1998
			WO 9832531 A1	30-07-1998
US 5752157	A	12-05-1998	JP 9317576 A	09-12-1997
			AU 710498 B2	23-09-1999
			AU 5598896 A	04-12-1997
			BR 9603365 A	12-05-1998
			CA 2178973 A1	28-11-1997
			CN 1166572 A	03-12-1997
			EP 0810279 A1	03-12-1997
			ID 16701 A	06-11-1997
			NO 962464 A	28-11-1997
			SG 49962 A1	15-06-1998
			ZA 9605090 A	11-02-1997



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/03/01689

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/02 B01J19/08 B01J19/24 C01B3/34 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRAUS M ET AL: "CO2 REFORMING OF METHANE BY THE COMBINATION OF DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGES AND CATALYSIS" PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 3, no. 3, 1 February 2001 (2001-02-01), pages 294-300, XP001036345 ISSN: 1463-9076 page 2, column 1 - column 2; figures	1,2,6, 8-10, 36-38, 40-42, 47,50
A	----- -/--	66,68, 71,73



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2004

Date of mailing of the international search report

10/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/01689

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 499 A (ETIEVANT CLAUDE) 26 June 1998 (1998-06-26) cited in the application abstract; claims; figures page 10, line 22 - line 25 page 12, line 1 - line 7	1, 36, 66, 68, 71, 73
P, A	WO 03/027005 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY ; COHN DANIEL R (US); ALEXEEV NIKOLAI (U) 3 April 2003 (2003-04-03) abstract; claims; figures page 3, line 14 - line 21	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	US 6 159 432 A (LIU CHANG-JUN ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) abstract; claims; figures column 1, line 29 - line 31 column 11, line 14 - line 19 column 11, line 32 - line 35 column 11, line 51 - line 59	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	FRIDMAN A ET AL: "Gliding arc gas discharge" PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 25, no. 2, April 1998 (1998-04), pages 211-231, XP004155461 ISSN: 0360-1285 cited in the application the whole document	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	US 5 752 157 A (YAMASHITA TAKESHI ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) abstract; figures column 3, line 1 - line 2 column 3, line 57 - line 67 column 4, line 1 - line 12	1, 36, 66, 68, 71, 73
A	LESUEUR H ET AL: "ELECTRICALLY ASSISTED PARTIAL OXIDATION OF METHANE" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 19, no. 2, 1 February 1994 (1994-02-01), pages 139-144, XP000417226 ISSN: 0360-3199 cited in the application the whole document	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/01689

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757499	A	26-06-1998	FR 2757499 A1	26-06-1998
			AU 5668798 A	17-07-1998
			BR 9714172 A	29-02-2000
			CA 2275951 A1	02-07-1998
			CN 1245474 A	23-02-2000
			EP 0952957 A1	03-11-1999
			WO 9828223 A1	02-07-1998
			IL 130596 A	12-02-2003
			JP 2001506961 T	29-05-2001
			NO 993115 A	23-08-1999
			US 6245309 B1	12-06-2001
WO 03027005	A	03-04-2003	US 2002012618 A1	31-01-2002
			WO 03027005 A1	03-04-2003
US 6159432	A	12-12-2000	US 2002074221 A1	20-06-2002
			AU 6242398 A	18-08-1998
			CA 2278419 A1	30-07-1998
			WO 9832531 A1	30-07-1998
US 5752157	A	12-05-1998	JP 9317576 A	09-12-1997
			AU 710498 B2	23-09-1999
			AU 5598896 A	04-12-1997
			BR 9603365 A	12-05-1998
			CA 2178973 A1	28-11-1997
			CN 1166572 A	03-12-1997
			EP 0810279 A1	03-12-1997
			ID 16701 A	06-11-1997
			NO 962464 A	28-11-1997
			SG 49962 A1	15-06-1998
			ZA 9605090 A	11-02-1997

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA416)	
Demande internationale No. <b>PCT/CA 03/01689</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>31.10.2003</b>	Date de priorité (jour/mois/année) <b>05.11.2002</b>
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB <b>B01J8/02</b>		
Déposant <b>HYDRO-QUEBEC</b>		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
- ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des instructions administratives du PCT).
- Ces annexes comprennent 6 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 56.2(a)(II) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale <b>04.06.2004</b>	Date d'achèvement du présent rapport <b>02.05.2005</b>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Palatinen 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 apo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé <b>Lapeyrere, J</b> N° de téléphone +31 70 340-2333 

# **RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/CA 03/01689

## **I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)) :

### **Description, Pages**

1-22, 25-57

telles qu'initialement déposées

23, 24

reçue(s) le 10.05.2004 avec lettre du 05.05.2004

### **Revendications, No.**

1-75

reçue(s) le 10.05.2004 avec lettre du 05.05.2004

76-95

reçue(s) le 10.05.2004 avec lettre du 04.08.2004

### **Dessins, Feuilles**

1/12-12/12

telles qu'initialement déposées

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: ,qui est:

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, nos :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

**PCT/CA 0301689**☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle**

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

☐ l'ensemble de la demande internationale,

☒ les revendications nos 76-95

parce que :

☐ la demande internationale, ou les revendications nos en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue d'effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :

☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications en question ne sont pas claires, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :

☐ les revendications, ou les revendications nos en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.

☒ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications nos 76-95 en question.

2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif :

☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration  
Nouveauté

Oui: Revendications 2 4-6 8 14-37 41 45-48 51-75

Non: Revendications 1 3 7 9-13 38 39 40 42-44 49 50

Activité inventive

Oui: Revendications 4-6, 8, 14-37, 41, 45-48, 51-75

Possibilité d'application industrielle

Non: Revendications 1 2 3 7 9-13 38 39 40 42-44 49 50

Oui: Revendications 1-75

Non: Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

**PCT/CA 03/01689**

---

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**RAPPORT D'EXAMEN**

Demande internationale n° PCT/CA 03/01689

**PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE****Concernant le point V**

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

D1: KRAUS M ET AL: "CO<sub>2</sub> REFORMING OF METHANE BY THE COMBINATION OF DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGES AND CATALYSIS" PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 3, no. 3, 1 février 2001 (2001-02-01), pages 294-300, XP001036345 ISSN: 1463-9076

D2: US-A-6 159 432

**Clarté**

1. Les modifications déposées dans la lettre du 4 Juin 2004 auprès du bureau international conformément à l'article 19(1) PCT sont considérées comme satisfaisant les dispositions de l'article 19(2) PCT.
2. La revendication 2 inclut toutes les caractéristiques de la revendication 1 et devrait par conséquent être rédigée en tant que revendication dépendante de cette dernière (règle 6.4 PCT).
3. Comme exposé ci-dessous, certaines caractéristiques énoncées dans les revendications de dispositif 1, 2 et 25 servent plus à expliciter le mode d'utilisation du dispositif qu'à définir clairement le dispositif en termes de caractéristiques techniques. Les limitations que l'on entend définir par ces caractéristiques ne ressortent donc pas clairement de cette revendication, contrairement à ce qui est exigé à l'article 6 PCT.
  - 3.1 Dans la revendication 1, les caractéristiques "résultant dans la génération d'un flux électronique dans le garnissage conducteur entre les électrodes" et "au moins un apport de chaleur dans le garnissage, optionnellement résultant de préférence de la génération du flux électronique dans le garnissage" définissent l'appareil par son utilisation et non par des caractéristiques d'appareil ce qui nuit à la clarté de la revendication selon l'article 6 PCT.
  - 3.2 La même objection est soulevée à l'encontre de la revendication 2 pour les mêmes caractéristiques.
  - 3.3 La revendication 25 ne contient aucune caractéristique d'appareil et définit seulement l'utilisation de l'appareil, en l'occurrence le temps de séjour des réactifs dans le



**RAPPORT D'EXAMEN**

Demande internationale n° PCT/CA 03/01689

**PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE**

réacteur.

4. Les revendications 16, 17, 30 et 37 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Les revendications tentent de définir cet objet par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention, sans fournir les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.
5. Bien que les revendications 38, 68, 69 et 70 aient été rédigées sous forme de revendications indépendantes distinctes, il semble qu'elles aient le même objet et qu'elles ne diffèrent l'une de l'autre que par une variation dans la définition de l'objet pour lequel la protection est demandée. Par conséquent ces revendications ne sont pas concises et donc ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT.
- 5.1 De plus, les revendications 68, 69, 70 comprennent toutes les caractéristiques de la revendication 38 et devrait par conséquent être rédigées en tant que revendication dépendante de cette dernière (règle 6.4 PCT).
6. La formulation vague et imprécise utilisée dans la description de la page 66, ligne 27 à la page 67, ligne 3 semble indiquer que l'objet de la protection est différent de celui qui a été défini dans les revendications. Il en résulte un manque de clarté (article 6 PCT) lorsque les revendications sont interprétées à la lumière de la description.

**Examen quant au fond****Revendication indépendante 1**

7. Le document D1 décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document):

un réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome; ledit réacteur comportant:

- une enceinte (voir figure 3);
- une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes (voir figures 1 et 3) et située à l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au

**RAPPORT D'EXAMEN**

Demande internationale n° PCT/CA 03/01689

**PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE**

moins un matériau de garnissage conducteur (dans la fin de l'introduction, le catalyseur est à base de nickel, nickel-calcium, rhodium-coated) et définissant en tout ou en partie un catalyseur de reformage (dernière ligne de l'introduction), le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit (implicite);

- au moins une alimentation en gaz à reformer (voir figure 3);
- au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte ou non de l'alimentation en gaz à reformer (voir figure 3);
- au moins une sortie pour les gaz issus du reformage (voir figure 3); et
- une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes (voir la fin du paragraphe A. Reactor/measuring setup)

- 7.1 Il est à noter que l'objet de la revendication 1 n'est pas non plus nouveau vis à vis du document D2 (voir figures 1a, 1b, 2a et 2b et description afférente)

**Revendication indépendante 2**

8. Le document D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 2. Dans la mesure où ladite revendication peut être comprise, le document en question en expose les caractéristiques suivantes (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document):

un réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome; ledit réacteur comportant:

- une enceinte (voir figure 3);
- une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes (voir figures 1 et 3) et située à l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au moins un matériau de garnissage conducteur (dans la fin de l'introduction, le catalyseur est à base de nickel, nickel-calcium, rhodium-coated) et définissant en tout ou en partie un catalyseur de reformage (dernière ligne de l'introduction), le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit (implicite);
- au moins une alimentation en gaz à reformer (voir figure 3);
- au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte ou non de l'alimentation en gaz à reformer (voir figure 3);

**RAPPORT D'EXAMEN**

Demande internationale n° PCT/CA 03/01689

**PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE**

- au moins une sortie pour les gaz issus du reformage (voir figure 3); et
  - une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes (voir la fin du paragraphe A. Reactor/measuring setup)
- 8.1 Par conséquent, l'objet de la revendication 2 diffère de ce dispositif connu en ce que le garnissage est "à base de fer ou d'un alliage de fer".
- 8.2 Toutefois, l'utilisation de fer pour un catalyseur est seulement une des possibilités que la personne du métier pourrait choisir, selon le cas d'espèce, parmi plusieurs possibilités évidentes, sans qu'une activité inventive soit impliquée. Autrement dit on ne voit aucun effet particulier dans l'utilisation de fer à la place du nickel décrit dans le document D1.
- 8.3 Il est à noter que l'objet de la revendication 2 n'est pas non plus inventif vis à vis du document D2 (voir figures 1a, 1b, 2a et 2b et description afférente).

**Revendication indépendante 38**

- 9 Le document D1 décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) un procédé électrique pour le reformage de gaz consistant à faire réagir le gaz à reformer en présence d'au moins un gaz oxydant, dans un réacteur électrique de reformage selon la revendications 1 ou 2.
- Par conséquent l'objet de la revendication 38 n'est pas nouveau (art. 33(1) PCT)
- 9.1 Il est à noter que l'objet de la revendication 38 n'est pas non plus nouveau vis à vis du document D2 (voir figures 1a, 1b, 2a et 2b et description afférente).

**Revendications indépendantes 3, 7, 9 à 13, 39, 40, 42 à 44, 49 et 50**

- 10 Les revendications dépendantes 3, 7, 9 à 13, 39, 40, 42 à 44, 49 et 50 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences du PCT en ce qui concerne la nouveauté car elles sont décrites dans la document D1.
- 10.1 Le document D2 est de même très pertinent en ce qui concerne l'objet de ces revendications.

JC17 Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2005

23

solides, les cavités à la surface et à l'intérieur des particules ainsi que le volume des ouvertures et des trous présents à travers le matériau contribue à la porosité.

Un premier objet de la présente invention est constitué par un réacteur électrique pour le reformage, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome.

Ce réacteur comporte :

- une enceinte, de préférence isolée thermiquement, et plus préférentiellement encore isolée thermiquement par l'intérieur ;
- une chambre de réaction munie d'au moins deux électrodes et située à l'intérieur de l'enceinte, ladite chambre de réaction comprenant au moins un matériau de garnissage conducteur et définissant en tout ou en partie un catalyseur de réformage, le garnissage en question étant isolé électriquement de la paroi métallique de l'enceinte de manière à éviter tout court-circuit ;
- au moins une alimentation en gaz à reformer ;
- au moins une alimentation en gaz oxydant, distincte ou non de l'alimentation en gaz à reformer ;
- au moins une sortie pour les gaz issus du reformage ; et
- une source électrique permettant la mise sous tension des électrodes et résultant dans la génération d'un flux électronique dans le garnissage conducteur entre les électrodes ; et éventuellement
- au moins un apport de chaleur dans le garnissage. Avantageusement l'apport de chaleur, qui peut provenir de l'extérieur ou de l'intérieur du garnissage, peut être effectué par tous moyens appropriés et de préférence peut résulter de la génération du flux électronique dans le garnissage.

Une sous-famille particulièrement intéressante de réacteurs selon l'invention est constituée par ceux présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- une chambre de réaction qui est de forme parallélépipédique ou cylindrique ;
- au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue le port d'entrée du gaz à reformer ;

- au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue un conduit d'alimentation en gaz à reformer et en gaz oxydant;
- au moins une des électrodes est de type creuse et elle constitue la sortie des gaz résultant du reformage ;
- 5 - au moins deux des électrodes sont situées face à face.

Selon un autre mode avantageux de réalisation du réacteur de l'invention, ce dernier, comprend au moins deux électrodes métalliques constituées chacune d'une tubulure et d'un disque creux perforé, ledit disque est situé à l'extrémité du tube débouchant dans la chambre de réaction et il est en contact avec le garnissage de la chambre de réaction pour assurer l'alimentation en courant électrique du garnissage et son échauffement par effet Joule.

10

Le matériau de garnissage conducteur est choisi de préférence dans le groupe constitué par les éléments du groupe VIII de la classification périodique (numérotation CAS) et les alliages contenant au moins un desdits éléments, de préférence le garnissage est choisi dans le groupe constitué par les matériaux comportant au moins 80 % d'un ou de plusieurs desdits éléments du groupe VIII, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par le fer, le nickel, le cobalt, et les alliages contenant au moins 80 % d'un ou de plusieurs de ces éléments, plus avantageusement encore le garnissage est à base de fer ou d'un de ses alliages et de préférence il est choisi dans le groupe constitué par les aciers au carbone. Avantageusement le matériau de garnissage conducteur définit en tout ou en partie un catalyseur de la réaction de reformage précédemment définie.

15

20

25

Une sous-famille particulièrement intéressante de réacteurs est constituée par les réacteurs dans lesquels le matériau possède à l'état dense une résistivité électrique, mesurée à 20 °C qui est de préférence comprise entre  $50 \times 10^{-9}$  et  $2.000 \times 10^{-9}$  ohm-m, plus préférentiellement comprise entre  $60 \times 10^{-9}$  et  $500 \times 10^{-9}$  ohm-m, et plus avantageusement encore comprise entre  $90 \times 10^{-9}$  et  $200 \times 10^{-9}$  ohm-m.

30

À titre d'exemple, le remplissage est constitué d'éléments du matériau conducteur sous une forme choisie dans le groupe constitué par les pailles, les

35

Printed on 17-004

17/08 2004 18:08 FAX 0041223388888

UNSPAM

WIPO/OMPI PCT PT-04

CA 03  
005

86

75. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 72 pour la désulfuration des gaz contenant du soufre.

76. Garnissage conducteur chimiquement actif pour le reformage catalytique, en présence d'un gaz oxydant, d'un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, éventuellement substitué, et/ou au moins un composé organique, éventuellement substitué, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène ainsi qu'au moins un hétéroatome ; ledit garnissage étant constitué d'éléments unitaires, à base de composés intermétalliques et/ou de leurs oxydes, et lesdits éléments unitaires étant soumis à un courant électrique.

77. Garnissage conducteur selon la revendication 76, dans lequel les composés intermétalliques sont choisis dans le groupe constitué par les éléments du groupe VIII de la classification périodique (numérotation CAS) et les alliages contenant au moins un desdits éléments, de préférence le garnissage est choisi dans le groupe constitué par au moins 80 % d'un ou de plusieurs desdits éléments du groupe VIII, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par le fer, le nickel, le cobalt, et les alliages contenant au moins 80 % d'un ou plusieurs de ces éléments, plus avantageusement encore le garnissage est choisi dans le groupe constitué par les aciers au carbone.

78. Garnissage conducteur selon la revendication 76 ou 77, dans lequel les éléments unitaires sont constitués d'un matériau qui possède à l'état dense une résistivité électrique à 20 °C qui est comprise entre  $50 \times 10^{-9}$  et  $2.000 \times 10^{-9}$  ohm-m, plus préférentiellement comprise entre  $60 \times 10^{-9}$  et  $500 \times 10^{-9}$  ohm-m, et plus préférentiellement encore comprise entre  $90 \times 10^{-9}$  et  $200 \times 10^{-9}$  ohm-m.

79. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 78, dans lequel les éléments unitaires sont sous une forme choisie dans le groupe constitué par les pailles, les fibres, les lamelles, les frittés, les billes, les clous,

[REDACTED]

[REDACTED]

GA [REDACTED]  
[REDACTED]

17/06 2004 18:00 FAX 00412E3388885

WIPO/OMPI PCT PT-04

87

les fils, les filaments, les laines, les tiges, les boulons, les écrous, les rondelles, les copeaux, les poudres, les grains, les granules et les plaques perforées.

80. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 78, dans lequel les éléments unitaires sont au moins partiellement constitués par des plaques perforées et le pourcentage surfacique des perforations dans la plaque est compris entre 5 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 %

81. Garnissage conducteur selon la revendication 79, dans lequel les éléments unitaires constitutifs du garnissage sont constitués par de la laine d'acier doux.

82. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 81, dans lequel les éléments unitaires du matériau de garnissage sont préalablement traités pour en accroître au moins une des caractéristiques suivantes :

- la surface spécifique ;
- la pureté ; et
- l'activité chimique.

83. Garnissage conducteur selon la revendication 82, dans lequel le traitement préalable est un traitement à l'acide minéral et/ou un traitement thermique.

84. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 83, constitué de fibres ayant un diamètre caractéristique compris entre 25 micromètres et 5 mm, plus préférentiellement encore entre 40 micromètres et 2,5 mm, et plus préférentiellement encore 50 micromètres et 1 mm, ainsi qu'une longueur supérieure à 10 fois son diamètre caractéristique, plus préférentiellement supérieure à 20 fois son diamètre caractéristique et plus préférentiellement encore supérieure à 50 fois son diamètre caractéristique.

17/08 2004 19:07 FAX 0041223388985

WIPO/OMPI PCT PT-04

CA  
0007

88

85. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 84, définissant un milieu poreux présentant une surface volumique de plus de  $400 \text{ m}^2$  de surface exposée par  $\text{m}^3$  de la chambre de réaction, de préférence de plus de  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , plus préférentiellement encore de plus de  $2.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

86. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 85, constitué de billes et/ou de fils à base d'au moins un élément du groupe VIII ou d'au moins un oxyde métallique, de préférence à base de fer ou d'acier.

87. Garnissage conducteur selon l'une quelconque des revendications 76 à 86, présentant un indice de porosité compris entre 0,50 et 0,98, plus préférentiellement compris entre 0,55 et 0,95, et plus préférentiellement encore entre 0,60 et 0,90.

88. Garnissage conducteur selon la revendication 87 constitué d'une laine faite de fils d'acier mélangés avec des matériaux de forme sphérique tels des billes faites d'acier.

89. Garnissage selon l'une quelconque des revendications 76 à 88, contenant, en plus du garnissage conducteur, des matériaux non conducteurs et/ou semi-conducteurs et/ou isolant électriquement, tels que les céramiques et l'alumine, ces derniers étant adéquatement disposés dans la chambre de réaction de manière à ajuster la résistance électrique globale du garnissage.

90. Utilisation, dans un procédé de reformage, d'éléments unitaires à base de composés intermétalliques et/ou de leurs oxydes, simultanément comme catalyseur et comme moyen de chauffage en tant que conducteurs électriques.

91. Utilisation d'éléments unitaires conducteurs, à base de composés intermétalliques et/ou de leurs oxydes comme catalyseur dans un réacteur de reformage selon l'une quelconque des revendications 1 à 37.



17/08 2004 10:07 FAX 0041EE338888

WIPD/OMPI PCT PT-04

CA 008

89

92. Utilisation selon la revendication 89 ou 90, dans laquelle les éléments unitaires sont sous une forme géométrique simple.

93. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 89 à 92, dans laquelle les éléments unitaires sont sous une forme poreuse et propice pour la catalyse de la réaction de reformage et pour le chauffage des réactifs utilisés dans la réaction de reformage.

94. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 76 à 92, dans laquelle les éléments unitaires constituent un lit fixe traversé par un flux électronique.

95. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 76 à 93, dans laquelle les éléments unitaires sont à base de fer.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**